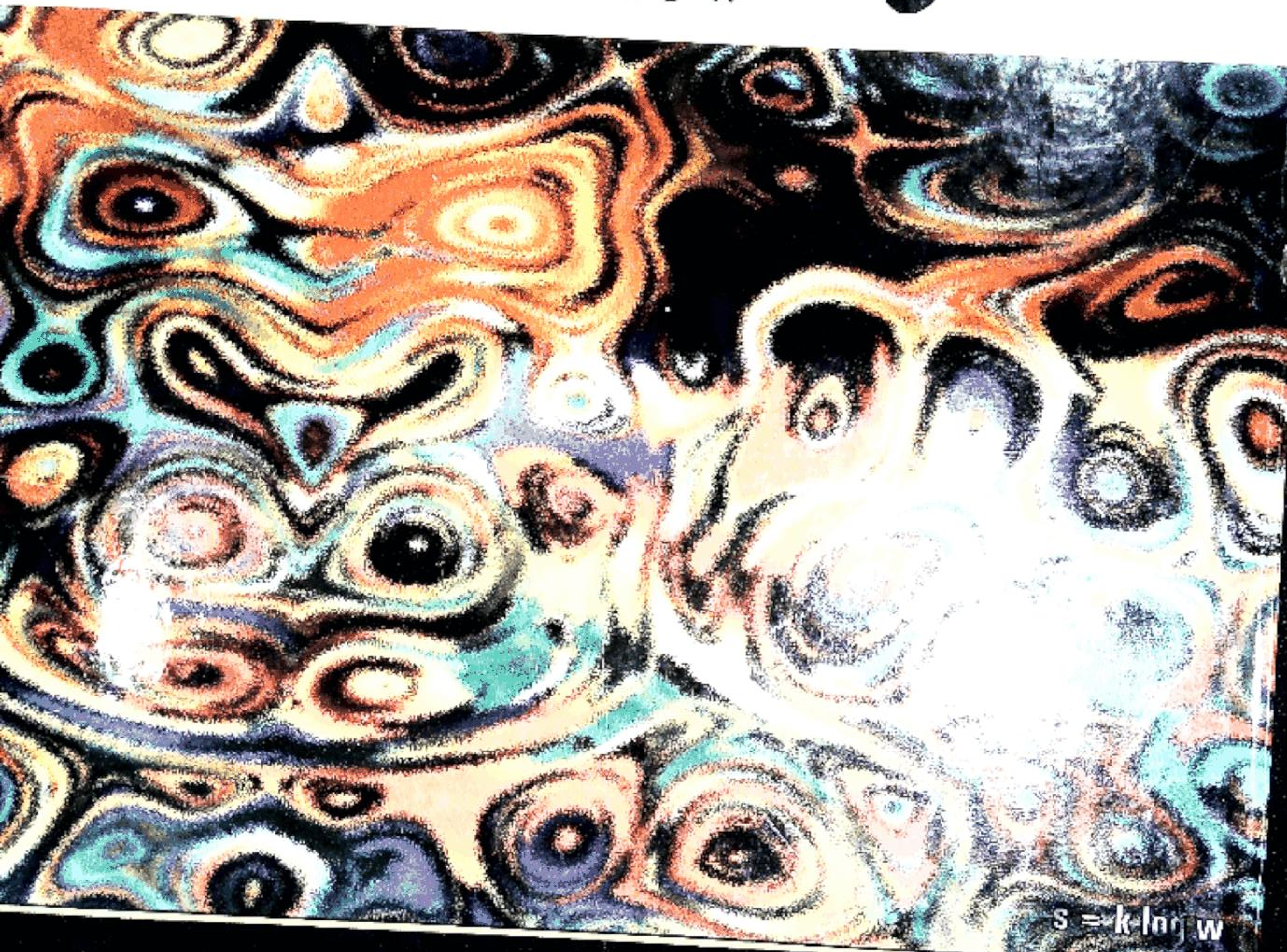
محمد البغدادي

أسس الفيزياء المعاصرة

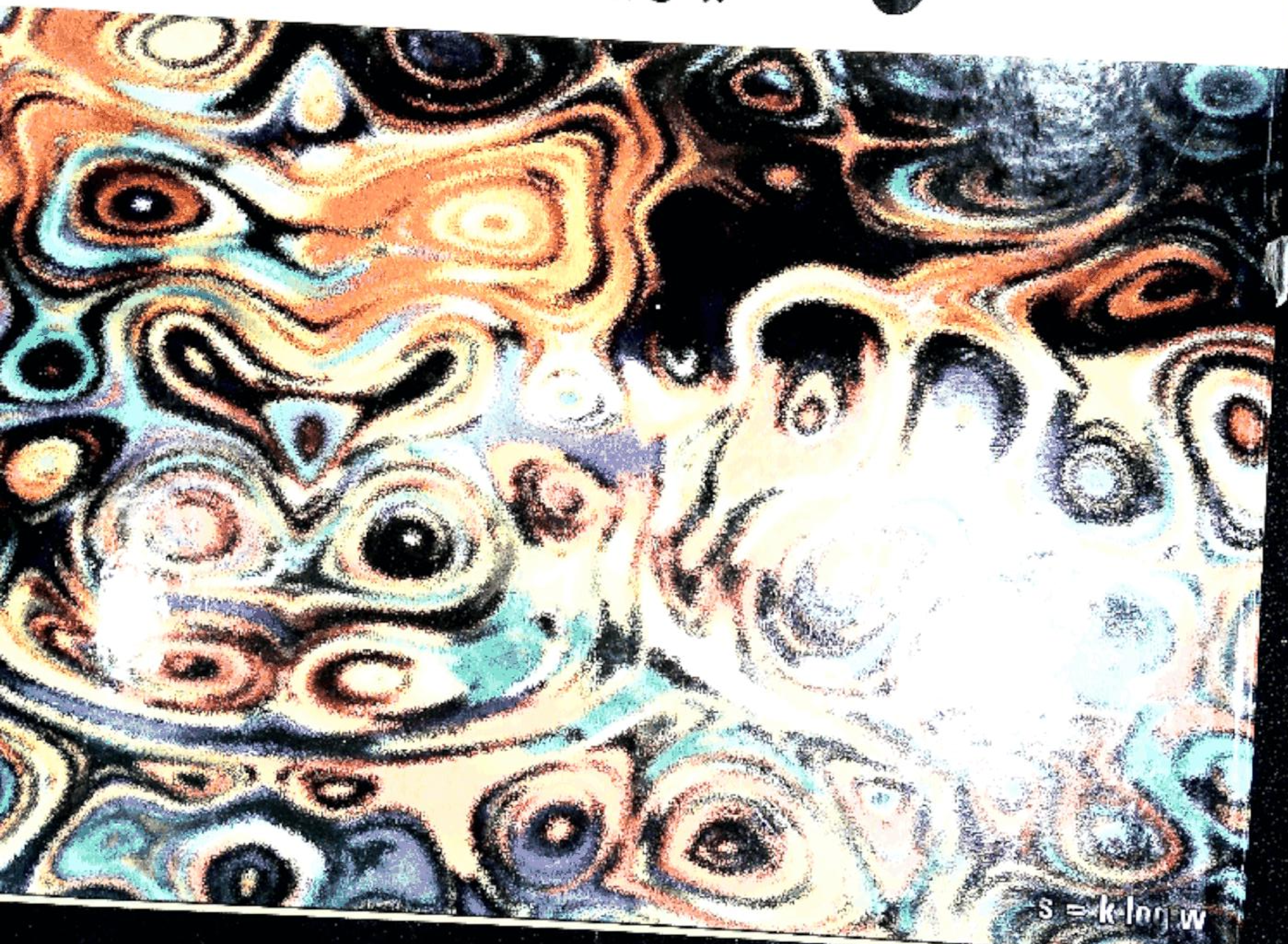


المجلد الثاني

الميكانيك الإحصائي والترموديناميك

محمد البغدادي

أسس الفيزياء المعاصرة



المجلد الثاني

الميكانيك الإحصائي والترموديناميك

محمد البغدادي

أسس الفيزياء المعاصرة

المجلد الثاني

الميكانيك الإحصائي والترموديناميك

محمد البغدادي

أسس الفيزياء المعاصرة

المجلد الثاني

الميكانيك الإحصائي والترموديناميك

أسس الفيزياء المعاصرة

المجلد الثاني: الميكانيك الإحصائي والترموديناميك

المؤلف: محمد البغدادي

الطبعة: الأولى 2015

الناشر: طوب بريس للطباعة والنشر والتوزيع

رقم الإيداع القانوني: 2016MO0158

ردمك: 978-9954-594-48-3

الطبع: طوب بريس - الرباط

هذه لغتي، ومعجزتي عصا سحري
حدائق بابلي ومسلتي، وهويتي الأولى
معدني الصقيل

محمود درويش

"لم يبد علماؤنا رغبة قوية لحماية اللغة الألمانية، بعضهم لأنهم يظنون فعلاً أنه لا يمكن لباس الحكمة إلا بلباس لاتيني أو يوناني، والبعض الآخر لأنهم يخشون أن يكتشف العالم جهلهم الذي يخبئونه الآن خلف قناع من الكلمات الكبيرة... لقد تركت الأمة بعيدة عن المعرفة".

لايبنيز (1646–1716)
مؤسس حساب التفاضل

مقدمة الكتاب

يعترض تعليم العلوم باللغة العربية مشاكل عديدة، لعل أهمها افتقار اللغة العربية إلى مراجع يستطيع الطالب استشارتها عندما يجد صعوبة ما في فهم ما بين يديه من أمال أو كتب تغطي أحد المقررات أو عندما يريد تجاوز هذه الأمالي والكتب والحصول على بعض الأجوبة للأسئلة العديدة التي يطرحها على نفسه والتي لا يمكن إلا للمرجع أن يضعها بين يديه أو عندما يرغب في التوسع في المعرفة. والمشكلة الهامة الثانية هي عدم وجود مقابل واحد متفق عليه للمصطلح العلمي الأجنبي بين مختلف البلدان العربية أو بين الجامعيين في قطر واحد أو المنتمين إلى أقسام علمية متقاربة كالفيزياء والرياضيات بل وبين العاملين في القسم الواحد.

ونحن نود في هذا الكتاب إعطاء صورة واضحة عميقة وشاملة للأسس التي تقوم عليها الفيزياء وتغطية المواضيع التي نعتقد أن على الفيزيائي استيعابها في المراحل الجامعية الأولى – لنقل سنوات الدراسة الأربعة أو الخمسة الأولى– سواء توقف عن الدراسة بعدها أو تابعها. فقد حاولنا للوصول إلى هذه الغاية أخذ أمرين بعين الاعتبار، أولهما ضرورة الانطلاق من المفاهيم والمبادئ كما يعيها الفيزيائيون المعاصرون ومن الأهداف التي يضعها مختلف الباحثين نصب أعينهم، لما يوفر ذلك من وضوح في الرؤية واختصار للوقت ومن فعالية لا يمكن للعرض التاريخي أن يوفرها بأي حال من الأحوال. وثانيهما ملاءمة هذه الضرورة مع المقتضيات التربوية في التسلسل من الأسهل إلى الأصعب وبالتالي مراعاة تسلسل البرامج المتبع في أغلب الجامعات إلى أبعد حد ممكن.

وهكذا فإن الفرضية الذرية مثلاً هي من أهم المفاهيم الأساسية في فيزياء اليوم : إن بنية المادة هي بنية غير متصلة ولا نتصور هذه المادة إلا على شكل حبيبات سواء كانت هذه الحبيبات ذرات أو جزيئات أو نويات؛ أو جسيمات تتكون منها هذه الأنواع الثلاثة نسميها جسيمات أولية. ولهذا فقد انطلقنا من هذا المفهوم لشرح مختلف الظواهر الفيزيائية بما فيها الظواهر الجهرية. ثم إن مفهوم المادة، كيانها، مرتبط بمفهوم المكان والزمان. ولهذا فقد تعرضنا بالتفصيل وبالترتيب إلى مفهوم الفضاء –المكان– الخاوي بمعزل عن مفهوم المادة وعن مفهوم الزمان وبنينا الميكانيك النيوتوني التقليدي وانتقلنا بعد ذلك إلى مفهوم للمكان متحد مع مفهوم الزمان وبنينا نظرية النسبية الخاصة التي ارتبط اسمها باسم آنشتاين وأخيراً إلى هذه المفاهيم مرتبطة ببعضها كلها معاً لإعطاء فكرة عن نظرية النسبية العامة التي وضعها آنشتاين.

وقد بيّنا في دراسة مختلف فروع الفيزياء أهمية المبادئ التي يبتكرها الفكر الفيزيائي الخلاق لفهم وتفسير الظواهر الطبيعية والتنبؤ بحدوث ظواهر فيزيائية جديدة وتوحيد ظواهر، متباينة للوهلة الأولى، كالكهربائية والمغنطيسية والضوء مثلاً في نظرية واحدة تعبر عنها أربع معادلات رياضية هي مبادئ الكهرطيسية التي وضعها ماكسويل في القرن التاسع عشر. وأوضحنا أن قبول المبادئ وبقاءها لا ينجم عن بساطتها أو جمال عبارتها الرياضية مهما كان لهاتين الصفتين من أثر وإنما لتطابق النتائج المترتبة عليها مع الواقع التجريبي.

فالفيزياء علم تجريبي قبل كل شيء والتجربة وحدها هي التي تقرر الحقيقة أي أن معرفة الواقع تبدأ بالتجربة وتنتهي بها. وهكذا ولما كانت المبادئ هي نتاج الفكر والخيال الإنساني، تستوحي التجربة أحياناً ولكنها لا تستخلص منها، فهي لا تتصف بالأزلية ولا تصلح في كل الأحوال. إن المغامرة الفيزيائية تسعى إلى الوصول إلى المبادئ الأكثر شمولية المفسرة لأكبر عدد ممكن من الحادثات والموحدة لمختلف فروع الفيزياء.

وقد آلينا جهداً إعطاء صورة متسعة، متكاملة منطقياً، للنظريات التي عالجناها وتجنبنا وسعنا العروض الوصفية العقيمة التي تعيق التعليم العالي والتي لا تليق به في نظرنا وحاولنا الإحاطة بدقة بمختلف جوانب المواضيع المطروقة. وقد سمح لنا تجنب التكرار الناتج عن الانتقال من العرض الوصفي إلى العرض الرياضي استنفاد الموضوع وتكريس حيز أكبر للغة الوحيدة التي يمكن أن تصف الطبيعة وتصقُلها ونعني بذلك الرياضيات.

إننا على وعي تام بما يترتب على عرض الفيزياء على هذا الشكل : مبادئ مصاغة بقالب رياضي يزداد تعقيداً ويبتعد عن الحدس مع تطور الفيزياء وتعمقها في بنية المادة وبنية المكان والزمان، وقوانين -نظريات ودعاوى وقضايا رياضية – تنتج عنها منطقياً مما يحول الفيزياء إلى رياضيات من حيث كونها تقوم على دراسة بنى معينة – معرفة بإعطاء علاقات تركيب بين عناصر مجموعة ما – فهي فيزياء البنى بقدر كون الرياضيات المعاصرة رياضيات البنى. ولكن لم لا؟ ألا تهدف الفيزياء فيما تهدف إليه إلى الوحدة مع الهندسة وما هي الهندسة؟ يقول آنشتاين "تبقى الهندسة علماً رياضياً مادام استنتاج النظريات من المصادرة (الموضوعة) مسألة منطقية صرفة ولكنها في الوقت نفسه علم فيزيائي بقدر ما تحوى مصادراتها على مقولات تخص الأشياء الطبيعية ولا يمكن التحقق منها إلا بالتجربة. وهكذا فإن المحاذير المترتبة على العرض الموضوعاتي (المصادراتي) Axiomatic للفيزياء تزول إذا منحت الأشغال المخبرية والتطبيقية أهمية خاصة، إضافة إلى دورها المألوف في تعلم العلوم الطبيعية والتعامل معها. فالتجربة وحدها هي التي ترفع عن الفيزياء الموضوعاتية كل طابع مسلماتي ودوغماتي. كما أن الإشارة إلى تطور الأفكار في الفيزياء من آن إلى آخر وإعطاء الخطوط العريضة للطريق المتعرج والمتقلب الذي اتبعته تسهم – بغض النظر عن أهميتها التاريخية – في إلقاء الأضواء على المحتوى الحديث للمبادئ وفي تجنب الأخطار الناجمة عن الطريقة التي اتبعناها.

لقد قسمنا هذا الكتاب إلى مجلدات خمسة :

I– الميكانيك التقليدي النيوتوني والنسبوي

II– الميكانيك الإحصائي والترموديناميك

III– الكهرطيسية والضوء

IV– ميكانيك الكم

V– الفيزياء الإحصائية

ويتضمن محتوى هذه المجلدات المواد كما درسناها خلال سنوات عديدة تتجاوز العقدين في جامعتي الرباط ودمشق وغيرهما في المرحلتين الجامعيتين الأوليين وقسماً طفيفاً مما درسناه في المرحلة بعد

الجامعية. ونحن وإن لم نعتمد مصدراً معيناً فإننا لا ندعي الإبداع أو التجديد اللهم إلا فيما يتعلق بالأخذ بيد القارئ المبتدئ والوصول به إلى عمق المفاهيم والقوانين الفيزيائية المعروفة في مختلف الفروع من وجهة نظر تؤمن بوحدة الفيزياء وبوحدة طريقة دراستها.

ولقد طمحنا إلى إصدار هذا الكتاب إن أمكن بلغتين : العربية والفرنسية أو العربية والإنكليزية حتى يعتاد القارئ العربي ذو الثقافة المزدوجة التعامل العلمي مع لغته العربية ولغة التدريس الأجنبية في بلده في آن واحد. وأخيراً فإن المراجع التي عدنا إليها غالباً هي :

1- سلسلة الفيزياء النظرية للانداو وليفشيتز بأجزائها التسعة المترجمة عن الروسية إلى الفرنسية والإنكليزية والألمانية.

2- دروس الفيزياء النظرية لسومرفلد بأجزائها الستة وهي مترجمة عن الألمانية إلى الإنكليزية ويتجاوز محتوى هاتين السلسلتين محتوى كتابنا بكثير.

3- محاضرات فاينمان في الفيزياء بثلاثة أجزاء وهي مترجمة عن الإنكليزية إلى الفرنسية والعربية.

4- دروس الفيزياء لجامعة بيركلي بخمسة أجزاء وهي أيضاً مترجمة إلى الفرنسية.

يغطي المرجعان الأخيران برامج السنتين الأولى والثانية في جامعات الولايات المتحدة ولكنهما يبقيان، وخاصة الأول منهما – محاضرات فاينمان – أفضل ما يمكن أن ينصح الفيزيائي مدرساً وطالباً بقراءته.

لقد قسمنا كل مجلد إلى فصول يتألف كل منها من فقرات مرقمة بعدد بدءاً من الواحد ومن أرقام – تحت فقرات – مرقمة بعددين أولهما يدل على الفقرة وثانيهما إلى تحت الفقرة أما العلاقات فيشار إليها، في الفصل، برقمين أولهما (من اليسار) رقم الفقرة وثانيهما رقم العلاقة في الفقرة المذكورة وبثلاثة أرقام عندما لا تقع العلاقة في الفصل المذكور وهكذا فإن (4.2.5) تعنى العلاقة رقم 5 في الفقرة الثانية من الفصل الرابع. ونشير إلى العلاقة بأربعة أرقام أولها روماني I، II، III، IV، V، عندما لا تقع العلاقة في المجلد المذكور.

****

أود أولا وقبل كل شيء أن أوجه شكري وامتناني للسيد عبد الإله بن كيران فلولا مبادرته لما تم نشر هذا الكتاب بالمغرب.

كما أود أن أعبر عن شكري للسيدة بشرى حسني – وكانت قد عملت معي في مختبر الفيزياء النظرية – للمجهود الذي بذلته لفك رموز كتابتي في هذا الكتاب وفي مؤلفات أخرى، ولعلو باعها في التنقل بين اللغة العربية واللغات الأوروبية التي كتبت بها؛ لا أعرف غيرها قادرا على القيام بهذا العمل بنفس الهدوء والصبر الذي تتمتع بهما.

وأود أخيرا التعبير عن خالص الشكر لمؤسسة طوب بريس لقبولها نشر هذا الكتاب ولعنايتها بإخراجه على الشكل الذي هو عليه.

مقدمة

يختلف الترموديناميك، موضوع هذا المجلد عن فروع الفيزياء الأخرى : الميكانيك التقليدي والنسبوي الذي خصصنا المجلد الأول له والكهرطيسية والميكانيك الكمومي، موضوع المجلدين اللاحقين في ثلاثة أمور هامة. أولها أنه نشأ وتطور كعلم تجريبي بحت اكتشفت التجربة وحدها كل قوانينه وأتاحت صياغة المبادئ التي يقوم عليها؛ كما حصلت تطبيقاته العملية وتطورت التكنولوجيا الناتجة عنه (الآلة الحرارية) محدثة الثورة الصناعية الأولى قبل أن تتضح الأسس التي تجمع بين هذه القوانين وتجعل من الترموديناميك علماً نظرياً ترتكز بنيته على الميكانيك التقليدي تحديداً.

أما الاختلاف الجوهري الثاني فهو أن ارتكاز الترموديناميك على الميكانيك التقليدي لا يجعل منه، كما هو حال الميكانيك، علماً يقينياً معيناً تماماً : تحدد الشروط البدائية، الوضع والسرعة في لحظة ما، مسار الجسم في اللحظات السابقة واللاحقة. يتلخص ما يقوله لابلاس في هذا الشأن بجملة واحدة أعطوني الشروط البدائية لأتنبأ لكم بمستقبل الكون، فهو يقول "علينا أن ننظر إلى حالة الكون في الحاضر كمفعول لحالته السابقة وكسبب لما سيلي. فلو أتيح لعقل ما في لحظة معينة معرفة كل القوى المحركة للطبيعة ووضع مختلف الأشياء المكونة لها – وكان قادراً على تحليل هذه المعطيات – لاستطاع جمع حركة أكبر أجسام الكون وأخف الذرات في صيغة واحدة : كل شيء يقيني أمام هذا العقل والمستقبل كالماضي ماثلان أمام عينيه". لا يمكن للترموديناميك الذي يتعامل مع عدد هائل من الجسيمات – عدد آفوغادرو والمتناسب مع 10^{23} – أن يكون يقينياً ليس لأن معرفة الشروط البدائية لهذا العدد الضخم من الجسيمات أمر مستحيل وحسب، وإنما لأن الترموديناميك يقر باستحالة المعرفة اليقينية ويقبل بالتالي بمبدأ اللايقين، اللاتعيين، اللاتحديد الذي سيكرسه الميكانيك الكمومي : إن كل معرفة هي معرفة احتمالية، يعبر عنها بعدد يتراوح بين الصفر والواحد، بين الاستحالة واليقين، نستخلصها من دراسة المجموعات الإحصائية. أو بعبارة أخرى، لا يعود إدخال الاحتمال في الترموديناميك إلى عدم قدرتنا على استيعاب كل المعطيات، إلى جهلنا بكل الوسطاء الذي يقف عائقاً أمام المعرفة اليقينية والتنبؤ الناتج عنها، فهناك على سبيل المثال نظمات عدد وسطائها ضئيل جداً خاضعة للميكانيك التقليدي ويستحيل القيام بتنبؤات عن تطورها تسمى نظمات الفوضى (الشواش Chaos) [وهو موضوع لن نتعرض له في هذا الكتاب] وإنما لأن للمادة بنية احتمالية. تتبدى هذه البنية في أول مبادئ الميكانيك الكمومي، مبدأ اللاتحديد الذي يقول باستحالة المعرفة الدقيقة للوضع والسرعة في آن واحد : كل معرفة يقينية لأحدهما تعني الجهل المطلق بالآخر. ينبذ الميكانيك الكمومي مفهوم المسار الذي تتضمنه المعرفة الدقيقة ولا يقيس إلا نتائج التنبؤات الاحتمالية، نتائج تفاعل الجسيم الكمومي (المجهري) مع جهاز القياس الجهري. يطلق اسم

الميكانيك، وقد كرسنا المجلد الخامس الفيزياء الإحصائية على القوانين الإحصائية المبنية على هذا والأخير في هذا الكتاب لدراستها.

لم يكن الإقرار باستحالة المعرفة اليقينية أي بالبنية الاحتمالية للمادة بالأمر السهل نظراً لسيطرة المفاهيم الميكانيكية التي وضعها نيوتن ونجاحها منقطع النظير في حل مسائل لا حصر لها بدءاً بقوانين الجاذبية الكونية وحركة الكواكب. يقول جيمس لايت هيل James Lighthill رئيس الاتحاد الدولي للميكانيك النظري والتطبيقي عام 1986 "يجب علي أن أتوقف هنا لأتحدث باسم الأُخوّة الكبيرة التي تجمع ممتهني الميكانيك. إننا نعي وعياً تاماً اليوم أن حماس أسلافنا لإنجازات الميكانيك النيوتوني الرائعة دفعهم إلى تعميمات فيما يخص إمكانية التنبؤ... نعلم الآن أنها خاطئة، ونريد مجتمعين الاعتذار عن طرحنا فيما يتعلق بتعيين (Determinisme) النظمات أفكاراً تبين بعد عام 1960 عدم صحتها".

يتضح في الترموديناميك القائم على الإحصاء – على اللايقين والتنبؤ الاحتمالي – مفهوم الأنتروبية ويتضح معه مفهوم التحولات اللاعكوسة : تتطور النظمة الترموديناميكية بحيث تصبح أنتروبيتها أعظمية وحالة النظمة عندئذ هي حالة توازن تستقر عليه. يحدد مفهوم التحول اللاعكوس – الذي لا يمكن إرجاعه إلى الوراء – اتجاه التطور ويعين بالتالي سهماً للزمن يفصل بين الماضي والمستقبل معطياً بذلك مفهوماً للزمن مختلفاً عن المفهوم الذي تعرفه قوانين الحركة في كل فروع الفيزياء الأخرى التقليدية منها (الميكانيك التقليدي والنسبوي والكهرطيسية) أو الكمومية (ميكانيك الكم التقليدي والنسبوي) وهو الاختلاف الجوهري الثالث : لا تتغير قوانين الفيزياء في هذه الفروع باستبدال الزمن t بـ -t، فلا فرق عندها بين الماضي والمستقبل وهي عكوسة كلها. وهذا ما أدى بآنشتاين إلى القول "إن التمييز بين الماضي والمستقبل بالنسبة للفيزيائي الواثق من علمه مجرد وهم..." إن إذابة مادة ملونة في سائل ما يغير لون السائل ولكن هذا التغيير هو مجرد وهم في نظر جيبس أيضاً لأن جزيئات المذيب والمذاب تبقى متميزة عن بعضها في المنظار المجهري. يكسر الترموديناميك والفيزياء الإحصائية التناظر بين الماضي والمستقبل ويجعلان من التحولات العكوسة حالة خاصة استثنائية بالنسبة للتحولات اللاعكوسة : التعيين واليقين حالة خاصة من اللاتعيين واللايقين. هذا هو مفهوم البنية الاحتمالية[1] للمادة الذي غير مفهوم الزمن فيزيائياً وفلسفياً.

نعلم أن النسبية الخاصة قد وحدت الزمان والمكان فجعلت من الزمان بعداً رابعاً في فضاء مينكوفسكي، ثم أوصل آنشتاين الفيزياء إلى أعلى مراتبها في توحيده في نظرية النسبية العامة (الجاذبية الكونية– التثاقل) الزمان والمكان والمادة إذ بين أن تحدب الزمان–المكان يعبر عن وجود المادة، عن تفاعل

[1] إنها في حقيقة الأمر بنية احتمالية للمادة في الزمان– المكان. تبين نظرية الحقول المكممة التي تجمع بين الميكانيك الكمومي والنسبية (تجعل من الحقل الكهرطيسي مؤثراً) أن جداء التناظرات الثلاثة P (السوية، عكس المحاور الغاليلية الثلاثة)، C (ترافق الشحنة، استبدال إشارة الشحنة) و T (عكس سهم الزمن)، PCT، يكافئ مسايرة التغيير أي تحقيق تحويلات لورانتس. إذا انكسر تناظران PC مثلاً – وهو ما يحصل في التفاعلات الضعيفة – فلا بد من انكسار T، انكسار التناظر بين الماضي والمستقبل.

الجاذبية الكونية بين الكتل. لكن معادلات النسبية العامة التي وضعها لا تتوقف على الزمان وتوصف كوناً ساكناً، تبين فيما بعد أنه من المستحيل أن يكون مستقراً وأن الحلول المستقرة لمعادلات آنشتاين العكوسة تمثل كوناً يتوسع أو يتقلص على الدوام. أثبتت الأرصاد توسع الكون وتباعد المجرات المستمر عن بعضها بعضاً، وهكذا وضعت فرضية الانفجار الأعظم : ابتداء الكون قبل 15 مليار سنة على شكل انفجار كبير في حجم صغير جداً تجمعت فيه المادة؛ فالكون إذاً نقطة بداية وله تاريخ تطور يعبر عنه اتجاه سهم الزمن ولا يختلف من وجهة النظر هذه عن كل الظواهر الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية اللاعكوسة التي ندرسها، من تفكك الذرات إلى تطور الكائنات الحية. ولا تصح التحولات العكوسة والمسارات إلا عند معرفة الشروط البدائية بدقة لامتناهية أو عندما لا تتأثر المسارات بالتغيرات الطفيفة لهذه الشروط.

لقد اخترنا عرض الترموديناميك من وجهة النظر النظرية – على ما في العرض التاريخي من ميزات بيداغوجية أحياناً – وعنونا هذا المجلد الميكانيك الإحصائي والترموديناميك، ليس لأننا اعتمدنا هذه الطريقة عن قصد في كل هذا الكتاب فحسب وإنما كذلك لما يشوب المفاهيم الترموديناميكية، كمية الحرارة ودرجة الحرارة والأنتروبية على وجه التحديد، من غموض في العرض التقليدي يعسر استيعابها.

خصصنا الفقرة الأولى من الفصل الأول لإيجاز ما يلزم معرفته في حساب الاحتمال لمتابعة القراءة، وإن كان هذا الإيجاز لا يغني القارئ المهتم عن العودة إلى كتب الرياضيات ذات الصلة. برهنا في الفقرة الثانية مبرهنة ليوفيل في الميكانيك الإحصائي انطلاقاً من النتائج التي حصلنا عليها في الفصل السادس من المجلد الأول وبينا الدور المركزي الذي تلعبه الطاقة في هذا الميكانيك. عبرنا في نهاية الفصل عن لاعكوسية السيرورات بقانون تزايد الأنتروبية التي عرفناها بلوغاريتم عدد الحالات المتاحة (لا أبعاد لها). عرفنا في الفصل الثاني المقادير الترموديناميكية التي تعين الخواص الجماعية للجسيمات التي تتألف منها النظمة (والتي لا مثيل لها في الميكانيك بطبيعة الحال) بدليل الأنتروبية، فدرجة الحرارة على سبيل المثال هي مقلوب مشتق الأنتروبية بالنسبة للطاقة، إنها درجة الحرارة المطلقة الموجبة دوماً وأبعادها أبعاد طاقة. وكمية الحرارة طاقة أيضاً تفاضلها هو جداء درجة الحرارة بتفاضل الأنتروبية. لقد فتح لنا هذا الانطلاق باب الترموديناميك على مصراعيه لصياغة قوانينه ومبادئه. تجدر الإشارة أننا لم ندخل في تعريفنا للأنتروبية وللمقادير الترموديناميكية الأخرى ثابتة بولتزمان k (أبعادها أبعاد طاقة ودرجة الحرارة غير ذات أبعاد) متبعين في ذلك لانداو وآخرين. هذا لا يعني أن k مجرد ثابتة تناسب، فهي ثابتة كونية قد لا تقل أهميتها عن الثوابت الكونية الأخرى؛ ثابتة الجاذبية الكونية G، سرعة الضوء C وثابتة بلانك h؛ تبدو أهميتها بشكل خاص في نظرية الإعلام – التي أسهمت الفيزياء الإحصائية في إنشائها – حيث للإعلام أنتروبية متناقصة لأنه انتقال من الجهل إلى العلم، من اللاترتيب إلى الترتيب على عكس الأنتروبية المتزايدة الترموديناميكية التي تعين الانتقال من الترتيب إلى اللاترتيب. إن الحد الأدنى

على غرار كم الفعل h في الميكانيك للإعلام، كمّ الإعلام هو ثابتة بولتزمان k (مضروبة بـ $Ln2$)، الكمومي.

اكتشفنا في الفصل الثالث، في تطبيق قوانين الترموديناميك فشلين هامين له، أولهما في معالجة مسألة الحرارة النوعية وثانيهما في معالجة إشعاع الجسم الأسود (كارثة ما تحت البنفسجي) الذي أدى إلى ولادة الميكانيك الكمومي. سنعود إلى هاتين المسألتين في المجلد الخامس مكتفين هنا بتبيان ضرورة إدخال ثابتة بلانك من وجهة نظر معادلة الأبعاد فقط. درسنا في الفصل الرابع مسألة عبور الأطوار وميزنا بين عبور الطور من النوع الأول الذي يحدث فيه انقطاع في الدالات الترموديناميكية وترافقه حرارة لاطية وعبور الطور من النوع الثاني المعبر عنه بالانتقال من زمرة تناظر إلى زمرة جزئية منها يجسده وسيط الانتظام المتغير بشكل متصل؛ تتغير الدالات الترموديناميكية بشكل متصل أيضاً لكن الانقطاعات تقع في مشتقاتها.

أطللنا في الفصل الخامس على الحالات الترموديناميكية خارج وضع التوازن مبتدئين بالحالات المستقرة : الناقلية الكهربائية واللزوجة والناقلية الحرارية...الخ. انتقلنا بعد ذلك إلى معالجة الحالة العامة في نظرية النقل بواسطة معادلة بولتزمان، وهي نظرية لا تخلو من صعوبة يمكن القفز عليها في قراءة أولى للترموديناميك. عالجنا في الفصل السادس والأخير مسائل الترجح والترابطات الزمانية والمكانية بين المقادير الترموديناميكية التي تحدد مفعوله. أعطينا الحركة البرونية كنموذج ووسيلة إيضاح للترجحات قبل الدراسة المفصلة لها. درسنا في النهاية دالة التبدد المعبرة عن استحالة الحركة المثالية – حركة جسم بمعزل عن الأجسام الأخرى يحتفظ فيها بكل طاقته –، فلا حركة بدون احتكاك، الذي لا يمكن معالجته إلا إحصائياً أي بأخذ الإحداثيات الجهرية وحدها بعين الاعتبار.

فهرس

مقدمة الكتاب III

مقدمة VII

الفصل الأول: الميكانيك الإحصائي 1

1. مدخل إلى حساب الاحتمال 1

1.1- تمهيد 1

2.1- موضوعات نظرية الاحتمالات 3

3.1- الاحتمال الشرطي والاستقلال 6

4.1- المتغيرات العشوائية والقيم الوسطية 8

5.1- توزع ثنائي الحد والتوزع النظامي 10

6.1- توزع بواسون Poisson 16

2. الصيغة الإحصائية للمسألة الميكانيكية 19

1.2- المجموعات الإحصائية 19

2.2- الحالات المتاحة 20

3.2- مبرهنة ليوفيل Liouville 26

4.2- الفرضيات الأساسية 29

5.2- المجموعة الإحصائية الميكروقانونية 32

3. تفاعلات النظمات الجهرية 33

1.3- التفاعل الحراري 33

2.3- التفاعل الميكانيكي 35

3.3- التفاعل العام 37

4.3- التفاضل التام 40

4. الأنتروبية 43

1.4- السيرورات اللاعكوسة Irreversible 43

2.4- تعريف الأنتروبية 45

3.4- خواص الأنتروبية 48

4.4- قانون تزايد الأنتروبية 53

ملحق 1: مبرهنة ستوكس 56

ملحق 2: خواص الدالة δ 60

الفصل الثاني: الترموديناميك 65

1. المقادير الترموديناميكية 65

1.1- درجة الحرارة 65

2.1- موازين الحرارة 67

3.1- الطاقة 68

4.1- العمل 71

5.1- الحرارة النوعية والغازات الكاملة 73

6.1- قياس درجة الحرارة المطلقة 78

2. مبادئ الترموديناميك 80

1.2- المستودع الحراري 80

2.2- المبدأ الأول 83

3.2- المبدأ الثاني 85

4.2- دورة كارنو 90

5.2- المبدأ الثالث 92

3. العلاقات الترموديناميكية 93

1.3- الطاقات الحرارية 93

2.3- العلاقة بين الحرارات النوعية 97

3.3– العلاقات بين مشتقات المقادير الترموديناميكية 101

4.3– الطاقات الترموديناميكية كتابعة لعدد الجسيمات 103

4. تطبيقات 105

1.4– سيرورة جول طومسون (صمام الخنق Throttling) 105

2.4– الحد الأقصى لعمل نظمة A في تماس مع محم A' 107

3.4– المتراجحات الترموديناميكية 109

الفصل الثالث : القوانين الإحصائية والترموديناميك 113

1. التوزعات الإحصائية 113

1.1– التوزع القانوني (جيبس) Gibbs 113

2.1– دالة التجزئة وحساب القيم الوسطية 116

3.1– توزع السرع (توزع ماكسويل) 118

5.1– مبرهنة التوزع بالتساوي 123

2. الغاز الكامل 125

1.2– توزع بولتزمان 125

2.2– تصادم الجسيمات 127

3.2– معادلة حالة الغاز الكامل 131

4.2– الغاز الكامل ذو الحرارة النوعية الثابتة 134

5.2– الفشل الأول في الفيزياء التقليدية 135

6.2– حساب تغير الأنتروبية 138

3. الغازات الحقيقية 139

1.3– معادلة حالة الغازات الحقيقية 139

2.3– طاقة التفاعل 142

3.3– صيغة فان دير فالس Van der Waals 145

4. إشعاع الجسم الأسود 148
1.4- غاز الفوتونات 148
2.4- الموجة الكهرطيسية 149
3.4- قوانين الإشعاع الأسود 152
4.4- قانون فين Wien وفشل الفيزياء التقليدية الثاني 154
5.4- الامتصاص والإصدار 157
الفصل الرابع: عبور الأطوار 161
1. توازن الأطوار 161
1.1- شروط التوازن 161
2.1- الحرارة اللاطية Latent 165
3.1- صيغة كلابيرون – كلاوزيوس Claperon – Clausius 167
4.1- النقطة الحرجة 168
5.1- قانون الحالات المتقابلة Corresponding States 173
6.1- عبور الطور من النوع الثاني 175
7.1- النظرية الترموديناميكية لعبور الطور من النوع الثاني 177
2. المحاليل وأطوارها 180
1.2- كمون المذاب الكيميائي 180
2.2- ضغط التناضح Osmose 182
3.2- تماس أطوار المحاليل 183
4.2- توازن أطوار المذاب 185
5.2- تبادل الحرارة وتغير الحجم عند الانحلال 186
6.2- مزيج الغازات الكاملة 188
7.2- قاعدة الأطوار 191

3. التفاعل الكيميائي 192

1.3– شرط التوازن الكيميائي 192

2.3– قانون فعل الكتلة Law of mass action 194

3.3– حرارة التفاعل الكيميائي 197

الفصل الخامس: نظرية النقل 203

1. التقريب الابتدائي 203

1.1– الحالات الترموديناميكية خارج التوازن 203

2.1– احتمال الاصطدام 204

3.1– اللزوجة 207

4.1– الناقلية الحرارية 211

5.1– الانتشار الذاتي Self diffusion 213

6.1– الناقلية الكهربائية 218

2. نظرية النقل 219

1.2– معادلة بولتزمان 219

2.2– تكامل المسار Path integral 222

3.2– خواص تناظر المقطع الفعال 224

4.2– الصيغة العامة لمعادلة بولتزمان 226

5.2– معادلة الاتصالية 229

3. تطبيقات 232

1.3– الناقلية الكهربائية 232

2.3– النشر الاضطرابي لمعادلة بولتزمان 236

3.3– حساب معامل اللزوجة 239

الفصل السادس: الترجحات 247
1. الحركة البرونية Brownian 247
1.1- الترجح 247
2.1- معادلة لانجفان Langevin 248
3.1- حساب وسطي مربع الانتقال 249
4.1- التبدد Dissipation 252
5.1- دالات الترابط وثابتة الاحتكاك 254
2. حساب الترجحات 256
1.2- التوزع الغاوصي 256
2.2- ترجح المقادير الترموديناميكية الأساسية 261
3.2- الترجحات في الغاز الكامل 265
4.2- الترجحات في المحاليل 268
3. ترابط الترجحات 269
1.3- الترابط المكاني 269
2.3- الترابط في النقطة الحرجة 273
3.3- ترابط الترجحات الزماني 275
4.3- المعاملات الحركية Kinetic Coefficient 277
5.3- دالة التبدد Dissipation 280
6.3- تحليل الترجحات الطيفي 283
7.3- تطبيق : الهزاز ببعد واحد 286
ثبت المصطلحات 289
أسماء العلم 295

الفصل الأول

الميكانيك الإحصائي

1- مدخل إلى حساب الاحتمال 1

2- الصيغة الإحصائية للمسألة الميكانيكية 19

3- تفاعلات النظمات الجهرية 33

4- الأنتروبية 43

ملحق 1: مبرهنة ستوكس 56

ملحق 2: خواص "الدالة δ " 60

الفصل الأول: الميكانيك الإحصائي

1. مدخل إلى حساب الاحتمال

1.1- تمهيد

يختلف موضوع الترموديناميك، موضوع هذا المجلد، عن سابقه، الميكانيك التقليدي والنسبوي من حيث معالجته لأعداد كبيرة جداً من الجسيمات المجهرية بدلاً عن دراسة تفاعل جسيمين أو بشكل أعم حركة جسم معين في الحقل الناتج عن عدة أجسام أخرى – حركة الأرض في حقل جاذبية الشمس، أو حركة الجسم الصلب الجهري المؤلفة من حركة نقطة فيه، مركز ثقله، الانسحابية ومن حركته الدورانية ككل نظراً للارتباط القوي لجزيئاته فيما بينها الذي يمنعها من التحرك بانفراد. أما في الموائع وفي الغازات تحديداً فلابد من أخذ الواقع المجهري بعين الاعتبار.

نرمز للوزن الذري بـ A وللوزن الجزيئي بـ M (ونأخذ الأكسجين 16 أو الكاربون 12 وحدة قياس الوزن الذري عوضاً عن الهدروجين 1) ونعرف المول بأنه عدد الذرات أو الجزيئات التي يساوي وزنها A غراماً أو M غراماً على الترتيب. يعرف هذا العدد باسم عدد آفوغادرو $N_a = 6,0225 \cdot 10^{23}$. وتنص فرضية آفوغادرو على احتواء الحجوم المتساوية للغازات في نفس شروط الحرارة والضغط أعداداً متساوية من الجزيئات وهكذا فإن حجم المول (الحجم الذي يحوي على N_a جزيئاً) هو 22,2 لتراً في درجة الحرارة $0°C$ والضغط 766 ميلمتراً من الزئبق نحصل على عدد آفوغادرو بتقسيم الوزن الذري على كتلة الذرة، إنه بتقريب أولي، عندما نأخذ الهدروجين كوحدة قياس $\frac{1}{1,6725 \cdot 10^{-24}}$ حيث المخرج هو كتلة البروتون، كما نحصل على حجم المول من المعرفة الدقيقة لكثافة الهدروجين؛ إنها في الشروط التي ذكرناها $9 \cdot 10^{-2}$ غرام في اللتر وحجم المول H_2 بالتقريب الأولي الذي اعتبرناه باللترات هو $\frac{2}{9.10^{-2}} = 22,2$

ويتحد مول هدروجين H_2 مع مول أكسجين O لتكوين مول ماء يحتل نفس الحجم 22,2 لتراً. تتفاعل هذه الأعداد الكبيرة فيما بينها، أو تقتصر طاقتها على الطاقة الحركية وحدها في الحالة المثالية – حالة الغاز الكامل حيث يتمدد الغاز قدر المستطاع ويتناهى الضغط إلى الصفر. ولكنها في كل الأحوال تتصادم وتصطدم بجوانب الإناء الذي يحويها ضاغطة عليه. يستحيل تتبع حركة كل جسيم على حده، أي معرفة وضعه وسرعته قبل أن يصطدم بجسيم آخر ومن ثم تعيين مساره بين كل اصطدامين. ثم إن هذه المعرفة بفرض عدم استحالتها لا تجدي نفعاً لأن لهذه الأعداد الكبيرة من الجسيمات خواص جماعية،

الوسطية مع الطاقة المتناسبة كدرجة الحرارة في دراسة الميكانيك لم نرها جديدة جهرية تعبر عنها مفاهيم جديدة لم نرها في دراسة الميكانيك كدرجة الحرارة المتناسبة مع الطاقة الوسطية للجسيمات وهي في حالة التوازن الحراري وكمية الحرارة وهي الطاقة التي تنتقل من النظمة ذات درجة الحرارة الأعلى إلى نظمة أخرى وضعت في جوارها تقل درجة حرارتها عن درجة حرارة النظمة الأولى : تنتقل الحرارة من الجسم الأسخن إلى الجسم الأقل سخونة – الأبرد. وترتبط الخواص الجماعية بقوانين تجريبية، قانون بويل وماريوط على سبيل المثال القائل بتناسب جداء ضغط الغاز بحجمه مع درجة الحرارة، $PV \sim T$، الخ.

إن موضوع الترموديناميك هو تعريف المفاهيم التي تعين خواص النظمة الجماعية الجهرية ووضع المبادئ التي تخضع لها، وعلى وجه الخصوص المبدأ الثاني الذي يحدد انتقال الحرارة من الجسم الأسخن إلى الجسم الأبرد، وليس العكس، واضعاً بذلك أسس عمل الآلات الحرارية. ثم دراسة النتائج المترتبة على هذه المفاهيم والمبادئ ومقارنتها مع الواقع التجريبي. إلا أنه من الممكن دراسة الترموديناميك من منطلق آخر. إن استحالة تتبع حركة كل جسيم على حده أي استحالة المعرفة اليقينية بحركته لا تعني الجهل المطلق بهذه الحركة. إن كل معرفة غير يقينية هي معرفة احتمالية. يمكننا على سبيل المثال بالاعتماد على قوانين الميكانيك تعيين احتمال وجود الجزيء (أو الذرة) في حيز ما من الوعاء الذي يحويه وتعيين احتمال أخذ الطاقة الحركية قيمة محددة وبالتالي تحديد قيمة وسطية للكثافة وقيمة وسطية للطاقة الحركية لنجد أنها القيم التي تعرف المفاهيم المعبرة عن الخواص الجماعية للنظمة ومن ثم التعبير عن المبدأ الثاني من وجهة نظر احتمالية بحتة. تختفي في الميكانيك الإحصائي، كما في كل دراسة إحصائية الخواص الفردية، العشوائية للجسيمات المكونة للنظمة الجهرية المستقرة (أي التي لا تتوقف ظروفها الخارجية على الزمن) شريطة أن نرصدها خلال مدة طويلة بما فيه الكفاية. تأخذ المقادير الفيزيائية المعبرة عن الخواص الجماعية قيماً ثابتة في هذه الحالة مساوية لقيمها الوسطية. نعبر عن ذلك بقولنا إن للتوزع الإحصائي لمقدار فيزيائي ما f قيمة عظمى هي قيمته الوسطية $\langle f \rangle$ ولا يبتعد الاحتمال عن الصفر بشكل ملموس إلا في النقاط القريبة جداً من هذه القيمة. وهذا ما سنراه في كل التوزعات الإحصائية التي سندرسها. نفضل هذا المنطلق في دراسة الترموديناميك مع أننا درّسناه مرات عديدة بشكله التقليدي ولذا فقد عنونا المجلد : الميكانيك الإحصائي والترموديناميك.

تجدر الملاحظة منذ الآن أن استحالة تتبع حركة الجسيم ليست استحالة عملية يبررها عدد الجسيمات الهائل (الجزيئات أو الذرات) في حجم معين فحسب، وإنما هي استحالة نظرية أيضاً لأن الجسيمات المجهرية لا تخضع لقوانين الميكانيك التقليدية وإنما للميكانيك الكمومي القائم على مبدأ استحالة معرفة الوضع والسرعة في آن واحد والرافض بالتالي لمفهوم المسار. سنرجئ دراسة الفيزياء الإحصائية (الكمومية) إلى ما بعد دراسة الميكانيك الكمومي، مكتفين في هذا المجلد بالميكانيك التقليدي كتقريب للميكانيك الكمومي وبالإشارة فقط إلى القيم المنفصلة التي تأخذها المقادير الفيزيائية في الميكانيك

الكمومي : مستويات طاقة منفصلة على سبيل المثال وقيم منفصلة للعزم الزاوي (السبين) التي تيسر الحسابات في كثير من الأحيان باستبدالها تكامل القيم المتصلة بجمع القيم المنفصلة مثلاً.

2.1- موضوعات نظرية الاحتمالات

نشأت نظرية الاحتمالات من ألعاب الزهر، من الحظ في الحصول على نتيجة معينة. رمي النرد ذي الوجوه الستة المرقمة من 1 إلى 6 وحساب إمكانية ظهور أحدها، أو حساب إمكانية ظهور رقم زوجي مثلاً، الخ. فإذا قبلنا بتساوي حظوظ الوجوه الستة، أي بتجانس النرد وبعدم وجود أي غش في تكوينه يزيد أو ينقص من حظ أوجه ما بالنسبة لأوجه أخرى، أو بعبارة أخرى بتساوي الاحتمالات فإن احتمال ظهور الوجه المبتغى هو $\frac{1}{6}$ واحتمال ظهور وجه زوجي هو $\frac{2}{6}$. ونقول إن الاحتمال هو عدد الحالات المواتية مقسوماً على عدد الحالات الممكنة. إن عملية رمي النرد عشوائية بمعنى أنه يستحيل التنبؤ بالمسار الذي سيأخذه وبالوجه الذي سيظهر بعد الاصطدام. نتأكد من صحة فرضيتنا بتساوي الاحتمالات برمي النرد عدداً كبيراً من المرات وكبيراً جداً في واقع الأمر، N مرة، وإحصاء الحالات المواتية N_i للتأكد أن النسبة $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ $\frac{N_i}{N} = \frac{1}{6}$. إنها تجربة يصعب تحقيقها عملياً سواء رمينا النرد N مرة وقمنا بعد الحالات المواتية أو رمينا N نرداً مرة واحدة وأحصينا عدد الحالات المواتية. أضف إلى ذلك أن حساب الاحتمالات على هذا النحو قائم على فرضية تساوي احتمال وقوع الحالات العشوائية الستة وهو أمر غير صحيح بصورة عامة؛ يمكن أن يكون للظواهر العشوائية قيم احتمال مختلفة بل واعتباطية.

تعريف 1 :

نقول عن نتيجة غير قابلة للتفكيك لتجربة عشوائية إنها حدث ابتدائي.

إن قياس قيمة الطاقة لنظمة مؤلفة من عدد كبير من الذرات N حدث ابتدائي، والنقطة التي عينت الوضع في فضاء الطور ذي الـ 6N بعداً حدث ابتدائي، ونتيجة رمي النرد حدث ابتدائي، الخ. نرمز بـ $\mathcal{A}$ لمجموعة الحادثات الابتدائية. إنها مجموعة نتائج قياس طاقة النظمة أو الحيز الذي تحتله نتائج قياس وضع النظمة في فضاء الطور، أو النتائج الست الممكنة في رمي النرد، الخ. ونرمز بـ $\mathcal{F}$ لنظمة المجموعات الجزئية من $\mathcal{A}$ المحققة للموضوعات الثلاث التالية :

E_1 - $\mathcal{A} \in \mathcal{F}$

E_2 - لتكن A و B مجموعتين جزئيتين من $\mathcal{A}$ تنتميان لـ $\mathcal{F}$

إن $A \cup B \in \mathcal{F}$

$$A \cap B \in \mathcal{F}$$

و

$$\bar{A}, \bar{B} \in \mathcal{F}$$

حيث رمزنا بـ $\bar{A}$ إلى متمم المجموعة الجزئية A في $\mathcal{A}$

ينتج عن E_2 أن $\emptyset \equiv \bar{\mathcal{A}} \in \mathcal{F}$

E_3 - لتكن $A_1, A_2 .... A_n ....$ مجموعات جزئية من $\mathcal{A}$ تنتمي إلى $\mathcal{F}$

إن $\bigcup_i A \in \mathcal{F}$ و $\bigcap_i A_i \in \mathcal{F}$

تعريف 2 :

نقول عن عناصر $\mathcal{F}$ إنها حادثات عشوائية ونقول عن $\mathcal{F}$ المحقق للموضوعات الثلاث إنه حقل حادثات. نطلق على $\mathcal{A}$، مجموعة الحادثات الابتدائية، اسم المجموعة الأساسية.

نقول عن حدثين عشوائيين إنهما غير متوائمين إذا كان $A \cap B = \emptyset$، يستبعد كل منهما الآخر؛ عن $\mathcal{A}$ و $\bar{\mathcal{A}}$ إنهما الحدث اليقين للأول والحدث المستحيل للثاني وعن A و $\bar{A}$ إنهما متعارضان.

لنأخذ النرد كوسيلة إيضاح. إن مجموعة الحادثات الابتدائية هي $\mathcal{A} = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$، نأخذ كحوادث عشوائية ظهور عدد زوجي $A = \{2, 4, 6\}$، أو عدد فردي $B = \{1, 3, 5\}$، أو ظهور عدد أولي $C = \{2, 3, 5\}$؛ $A \cup C = \{2, 3, 4, 5, 6\}$ إنه الحادث المؤلف من ظهور عدد زوجي أو عدد أولي؛ $B \cap C = \{3, 5\}$؛ $\bar{C} = \{1, 4, 6\}$ ظهور الأعداد غير الأولية.

إن موضوعات حساب الاحتمالات هي التالية :

P_1 - نقابل كل حدث عشوائي $A \in \mathcal{F}$ بعدد غير سالب $P(A)$ نسميه احتمال A

P_2 - $P(\mathcal{A}) = 1$

P_3 - إذا كان A و B غير متوائمين – يستبعد أحدهما الآخر – فإن

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) \qquad (1.1)$$

تسمى هذه الموضوعة موضوعة جمع الاحتمالات.

ينتج عن P_2 و P_3 أن $P(\emptyset) = P(\bar{\mathcal{A}}) = 0$.

كما ينتج عن E_2، P_2 و P_3 أن

$$0 \le P(A) \le 1$$

ذلك أن

$$1 = P(A \cup \bar{A}) = P(A) + P(\bar{A}) \qquad (1.2)$$

P_4 - إذا كانت المجموعات الجزئية $A_1, A_2, ...$ حادثات غير متوائمة زوجاً زوجاً فإن

$$P(A_1 \cup A_2 \cup ...) = P(A_1) + P(A_2) + ... \qquad (1.1)'$$

ليس لهذه الموضوعة لزوم عندما تكون مجموعة الحادثات البدائية $\mathcal{A}$ منتهية.

قضية 1 :

a – إذا كان $A \subset B$ فإن $P(A) \leq P(B)$.

b – ليكن A و B حدثين عشوائيين لا على التعيين. إن

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B) \quad (1.3)$$

نقول في الحالة a- إن A تستلزم (تتضمن) B. إن

$$B = A \cup C_B A$$

حيث $C_B A$ هو متمم A في B، ومنه حسب P_3

$$P(B) = P(A) + P(C_B A)$$

و $P(B) \geq P(A)$.

نكتب للبرهان على b الاتحاد $A \cup B$ على الشكل

$$A \cup B = C_A B \cup B$$

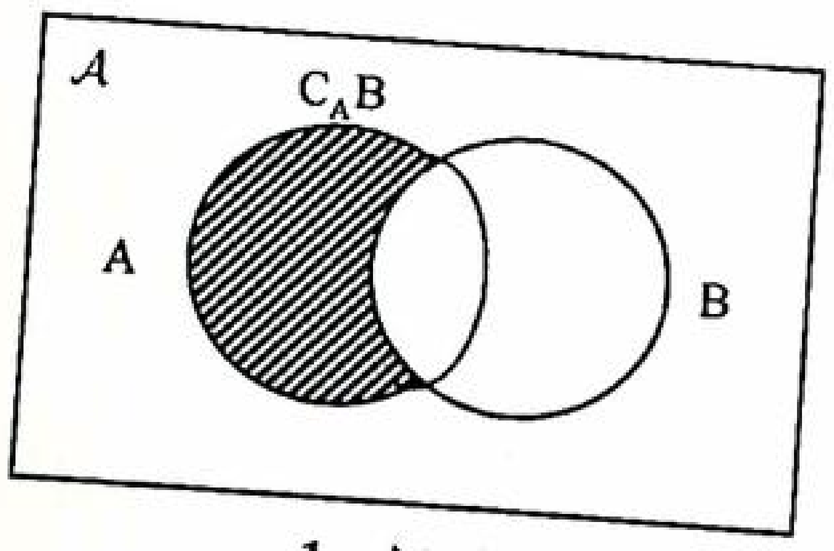
أي على شكل اتحاد مجموعتين جزئيتين غير متوائمتين وبالتالي فإن

$$P(A \cup B) = P(C_A B) + P(B) \quad (1)$$

ومن جهة أخرى فإن

$$A = C_A B \cup (A \cap B)$$

كما يوضح المخطط، الشكل.1



الشكل.1

و

$$P(A) = P(C_A B) + P(A \cap B) \quad (2)$$

ومنه بالتبديل في (1) العلاقة (1.3).

ترينا العلاقة (1.3) أن

$$P(A \cup B) \leq P(A) + P(B) \quad (1.4)$$

ومن أجل عدد منته من الحادثات العشوائية

$$P(A_1 \cup A_2 ... \cup A_n) \leq P(A_1) + P(A_2) + ... + P(A_n)$$

3.1- الاحتمال الشرطي والاستقلال

تعريف 3 :

نعرف احتمال وقوع الحدث A بشرط وقوع الحدث B بالعلاقة

$$P(A/B) = P_B(A) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)} \quad (1.5)$$

مثال : ليكن الحدث B هو ظهور المجموع 6 عندما نرمي نردين و A هو ظهور الرقم 2 على أحد هذين النردين. نفرض أن الحادثات متساوية الاحتمال. يتألف الحدث B من الحادثات العشوائية الابتدائية

$$B = \{(1,5), (2,4), (3,3), (4,2), (5,1)\}$$

و

$$A \cap B = \{(2,4), (4,2)\}$$

ومنه

$$P(A/B) = \frac{2}{5}$$

لنلاحظ أن A مؤلفة من 11 عنصراً هي

$$A = \{(2,1), (2,2), (2,3), (2,4), (2,5), (2,6), (1,2), (3,2), (4,2), (5,2), (6,2)\}$$

و

$$P(A) = \frac{11}{36}$$

نكتب (1.5) لاحتمال وقوع الحدث B بشرط وقوع الحدث A على الشكل

$$P(B/A) = P_A(B) = \frac{P(A \cap B)}{P(A)} \quad (1.5)'$$

ونحصل من هاتين العلاقتين على

$$P(A \cap B) = P(B)P_B(A) = P(A)P_A(B) \quad (1.6)$$

نقول إن الحدث A مستقل عن الحدث B إذا كان $P_B(A) = P(A)$ ومنه

$$P(A \cap B) = P(A)P(B) \quad (1.7)$$

ترينا هاتان العلاقتان أن الاستقلال خاصة عكسية؛ B مستقل عن A أيضاً و $P_A(B) = P(B)$ ننظر للعلاقة (1.7) كعلاقة تعريف للاستقلال.

لنفرض أن الحادثات $A_1, A_2 ... A_n$ تشكل تجزئة Partition لـ $\mathcal{F}$ أي أن $\bigcup_i A_i = \mathcal{F}$ و $A_i \cap A_j = \varnothing$ وليكن B حدثاً آخر. لدينا

$$B = B \cap \mathcal{F} = B \cap (A_1 \cup A_2 \cup ... \cup A_n)$$
$$= (B \cap A_1) \cup (B \cap A_2) ... \cup (B \cap A_n)$$

إن الـ n حدثاً $B \cap A_i$ ، $i = 1, 2 \dots n$ غير متوائمة زوجاً زوجاً نظراً لتعريف التجزئة. لدينا إذاً حسب $(1.1)'$

$$P(B) = P(A_1 \cap B) + P(A_2 \cap B) + \dots P(A_n \cap B)$$

التي نكتبها بكتابة الطرف الأيمن حسب (1.6)

$$P(B) = \sum_{i=1}^{n} P(A_i)\, P(B/A_i) \qquad (1.8)$$

نضعها في (1.5)، من أجل i محدد، فنحصل على

$$P(A_i/B) = \frac{P(A_i \cap B)}{\sum_{i=1}^{n} P(A_i)P(B/A_i)} = \frac{P(A_i)P(B/A_i)}{\sum_{i=1}^{n} P(A_i)P(B/A_i)} \qquad (1.9)$$

تعرف هذه العلاقة باسم مبرهنة بايز Bayes.

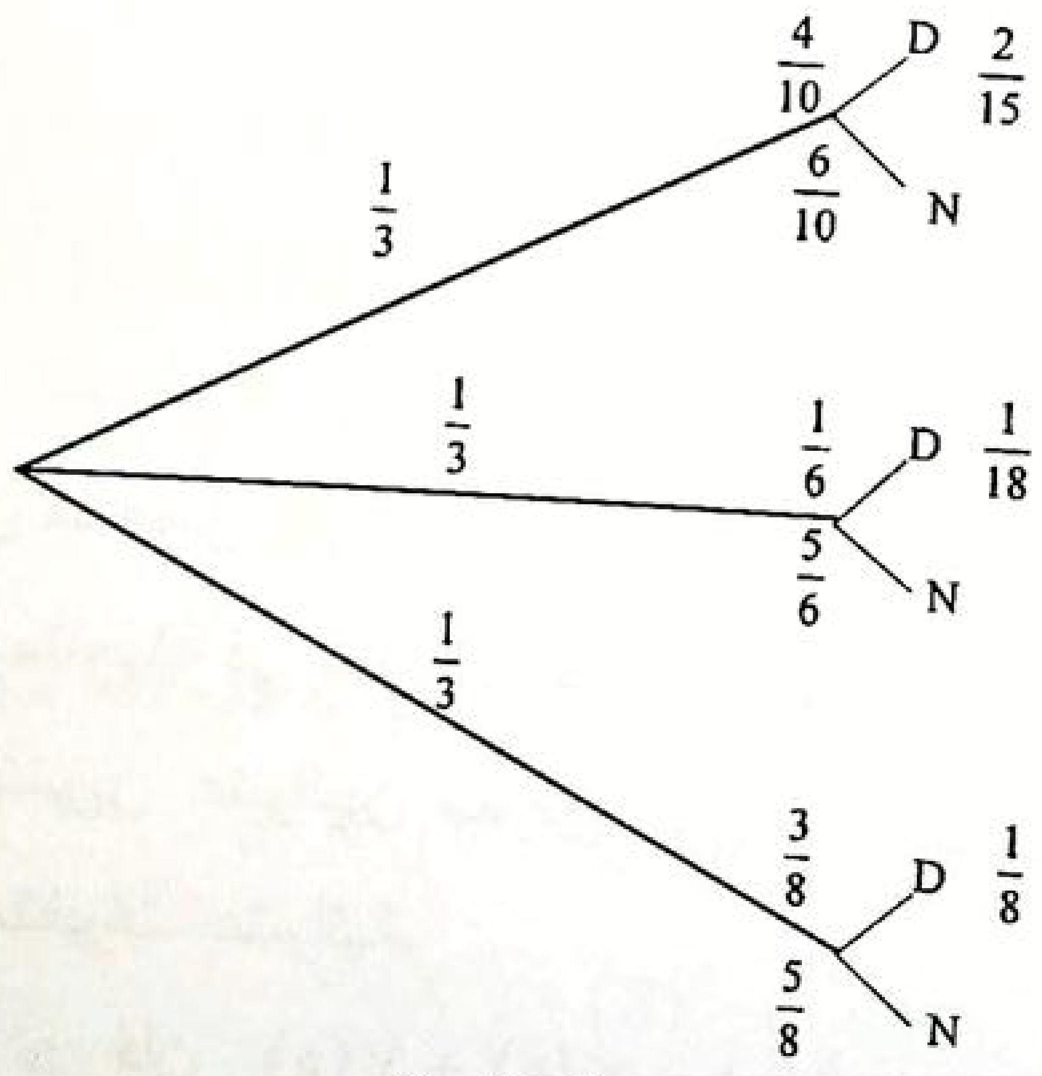
لنوضح ما سبق برسم مخطط لمتتالية (منتهية) من التجارب التي لكل منها عدد (منته) من النتائج الممكنة واحتمالات معينة، يطلق على هذه المتتالية اسم سيرورة عشوائية (تخمينية) Stochastique.

نستعمل هذا المخطط على شكل تفريعة شجرة لحساب الاحتمال.

ليكن لدينا ثلاثة صناديق حبابات كهربائية يحوي الأول منها على 10 حبابات، أربع منها غير صالحة والثاني منها على 6 حبابات، واحدة منها غير صالحة والثالث منها على 8 حبابات، ثلاث منها غير صالحة. نختار صندوقاً بشكل عشوائي ونأخذ منه حبابة. ما هو احتمال كونها غير صالحة ؟

يوصف المخطط التالي، الشكل.2، سيرورة هاتين التجربتين ويتعين احتمال كل مسار بالجداء (1.7).

نرمز بـ N للحبابة الصالحة وبـ D لغير الصالحة



الشكل.2

والاحتمال الكلي بـ $(1.1)'$

$$P = \frac{2}{15} + \frac{1}{18} + \frac{1}{8} = \frac{113}{360}$$

لنفرض الآن أننا أخذنا حبابة بشكل عشوائي ووجدنا أنها غير صالحة. ما هو احتمال أن يكون مصدرها الصندوق الثاني ؟ لدينا حسب قاعدة بايز (1.9) حيث A_i $i = 1, 2, 3$ تشير إلى الصندوق و B إلى عدم الصلاحية

$$P(A_2/B) = \frac{P(A_2)P(B/A_2)}{\sum_{i=1}^{3} P(A_i)P(B/A_i)}$$

$$= \frac{\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{6}}{\frac{1}{3}\left(\frac{4}{10} + \frac{1}{6} + \frac{3}{8}\right)} = \frac{20}{113}$$

4.1- المتغيرات العشوائية والقيم الوسطية

لننظر إلى تطبيق للمجموعة $\mathcal{A}$ (المجموعة الأساسية، مجموعة الحادثات الابتدائية) في حقل الأعداد الحقيقية R، أي إلى إعطاء عدد لكل تجربة عشوائية.

تعريف 4 :

نقول عن الدالة X لـ $\mathcal{A}$ في R إنها متغير عشوائي إذا كانت الصورة العكسية لكل مجال من R حدثاً من $\mathcal{A}$.

أمثلة :

1- يمكن أن نقابل $\mathcal{A}$ المؤلفة من حدثين، وجه وقفا في رمي قطعة النقود أو مسقط العزم الزاوي (السبين) على محور ما نحو الأعلى أو نحو الأسفل بعددين X : 1 و 0 مثلاً أو 1 و 1-.

2- إن عدد الذرات المشعة N التي تتفكك في واحدة الزمن هو متغير عشوائي.

3- والبرهة الفاصلة بين تفككين متتابعين Δt متغير عشوائي.

إن X و N متغيرات عشوائية منفصلة في حين Δt متغير عشوائي متصل.

إذا كانت الدالتان X و Y متغيرين عشوائيين معرفين على نفس المجموعة $\mathcal{A}$ فإن $X+Y$، XY، $X+k$ و kX حيث $k \in R$ متغيرات عشوائية.

أي أنه من أجل أي $a \in \mathcal{A}$ فإن $(X+Y)(a) = X(a) + Y(a)$ ؛ $(XY)(a) = X(a)Y(a)$ ؛ $(kX)(a) = k \cdot X(a)$ ؛ $(X+k)(a) = X(a) + k$.

نرمز لاحتمال أخذ الحدث X القيمة α بـ $P(X=\alpha)$ وإلى احتمال أخذه قيمة تنتمي إلى المجال $]\alpha,\beta[$ بـ $P(\alpha \le X \le \beta)$ أو بعبارة أخرى

$$P(X=\alpha) = P(\{a \in \mathcal{A}; X(a)=\alpha\})$$

$$P(\alpha \le X \le \beta) = P(\{a \in \mathcal{A}; \alpha \le X(a) \le \beta\})$$

ليكن X متغيراً عشوائياً معرفاً على $\mathcal{A}$ يأخذ عدداً منتهياً من القيم : $X(\mathcal{A}) = (x_1, x_2 \dots x_n)$. نعرف على $X(\mathcal{A})$ احتمالات x_i $P(X=x_i)$ ونكتبها على الشكل $f(x_i)$ ونقول إنها التوزع أو القانون الاحتمالي، نقول عن X إنه فضاء احتمالات. لدينا طبعاً $f(x_i) \ge 0$ من أجل كل i و $\sum_i f(x_i) = 1$.

نعرف القيمة الوسطية للمتغير العشوائي المتمتع بهذا القانون بالعلاقة

$$\langle X \rangle = x_1 f(x_1) + x_2 f(x_2) + \dots + x_n f(x_n) \qquad (1.10)$$

لا يتغير الوضع عندما يأخذ X قيماً عدودة (عدداً لا منته من القيم المنفصلة). ونكتب القيمة الوسطية

$$\langle X \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} x_i f(x_i) \qquad (1.10)'$$

يجب بطبيعة الحال لكي يكون لهذا التعريف معنى أن تكون السلسلة متناهية إطلاقاً. أما إذا لم تكن صورة X في R منفصلة، إذا كانت مجالاً مثلاً فإن الاحتمال المعرف $P(\alpha \le X \le \beta)$ يقابل دالة متصلة قطعة فقطعة – دالة درجية على سبيل المثال : ثابتـــة $= P(\alpha \le X \le \beta) = f(x)$ – و $\int_\alpha^\beta f(x)\,dx = C(\alpha - \beta)$ –، نقول عندئذ إن X دالة عشوائية متصلة ونقول عن $f(x)$ إنها توزع، قانون احتمال، متصل لـ X نسميه كثافة الاحتمال، يحقق الشرطين :

$$\int_R f(x)\,dx = 1 \quad \text{و} \quad f(x) \ge 0 \qquad (1.11)$$

نسمي $P(\beta) = P(X \le \beta)$ ونكتبها على الشكل

$$P(\beta) = \int_{-\infty}^{\beta} f(x)\,dx \qquad (1.12)$$

إن $P(\beta)$ دالة متصلة على اليمين $P(\beta) = \lim_{\varepsilon \to 0} P(\beta + \varepsilon)$، $P(-\infty) = 0$ و $P(\infty) = 1$ [1].

نكتب القيمة الوسطية لـ X على الشكل

$$\langle X \rangle = \int_R x f(x)\,dx \qquad (1.10)''$$

نعرف الانحراف التربيعي الوسطي (أو التباين) ونرمز له بـ σ بالعلاقة التالية :

$$\sigma^2 = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 + \langle X \rangle^2 - 2X\langle X \rangle \rangle \qquad (1.13)$$
$$= \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$$

---

[1] لا يمكن مكاملة الدالات المتصلة قطعة قطعة – والدالات الدرجية على الخصوص – مكاملة ريمانية بصورة عامة وإنما مكاملة بمعنى مكاملة لوبيغ Lebesgue الأعم من التكامل الريماني.

نظراً لجمعية القيمة الوسطية ولأن $\langle kX\rangle = k\langle X\rangle$.

كما يمكن حسابه مباشرة انطلاقاً من التعريف (1.10) على سبيل المثال :

$$\sigma^2 = \left[\sum_i \left(x_i - \langle X\rangle\right)^2 f(x_i)\right] = \sum x_i^2 f(x_i) + \langle X\rangle^2 \sum_i f(x_i) - 2\langle X\rangle \sum_i x_i f(x_i) \quad (1.14)$$

ومنه (1.13).

نكتبه في حالة التوزع المتصل مستبدلين التكامل بالجمع

$$\sigma^2 = \int \left(x - \langle x\rangle\right)^2 f(x)\,dx \quad (1.14)'$$

5.1- توزع ثنائي الحد والتوزع النظامي

سندرس فيما بعد الحركة البرونية، حركة جزيئات معلقة في الهواء تنتشر بشكل عشوائي، إلا أنه يمكننا تصور المسألة ببعد واحد للتبسيط : يستطيع الجزيء أن يخطو خطوات منفصلة نحو الأعلى أو نحو الأسفل. ليكن p و q احتمالي الصعود أو الهبوط (المجموعة الأساسية بعنصرين فقط). ليكن N عدد الخطوات الكلي؛ ما هو احتمال وقوع n خطوة نحو الأعلى أي ما هو احتمال وقوع n نتيجة موائمة من الـ N حالة ممكنة. إن الاحتمالين p و q مستقلين عن بعضهما والتكرار مستقل أيضاً وهكذا فإن احتمال وقوع n نتيجة نحو الأعلى يعني احتمال $N-n$ نتيجة نحو الأسفل أي أن احتمال وقوع n خطوة نحو الأعلى ونرمز له لـ $P(n)$ متناسب مع $p^n q^{N-n}$. قلنا متناسب لأننا لم نشترط أي ترتيب للخطوات : قد تكون الخطوة الأولى مثلاً نحو الأعلى متبوعة بخطوتين نحو الأسفل، أي أنه يمكن إذا رمزنا للخطوة نحو الأعلى بـ 0 ونحو الأسفل بـ 1 أن يكون الترتيب على الشكل التالي

0 1 1 0 0 0 1 1 1 0 1 1 0 ...

(تسمى هذه المتتالية متتالية التواتر النسبي. إن التواتر النسبي لـ 1 فيها هو 0، $\frac{1}{2}$ ، $\frac{2}{3}$، $\frac{2}{4}$، $\frac{2}{5}$، $\frac{2}{6}$، $\frac{3}{7}$، $\frac{4}{8}$، $\frac{5}{9}$، $\frac{5}{10}$، $\frac{6}{11}$، $\frac{7}{12}$، $\frac{7}{13}$، ...).

أو على أي شكل آخر. لدينا بالتالي $N!$ متتالية من هذا النوع وما دمنا لم نشترط الترتيب فيجب تكرار $p^n q^{N-n}$ $N!$ مرة مع الملاحظة أن من بين هذه الـ $N!$ متتالية $n!$ حالة متطابقة لا يمكن التمييز بينها وكذلك $(N-n)!$ حالة لا يمكن التمييز بينها كذلك. يجب إذاً أن يكون معامل $p^n q^{N-n}$ هو $\frac{N!}{n!(N-n)!}$

نظراً لجمعية القيمة الوسطية ولأن $\langle kX \rangle = k\langle X \rangle$.

كما يمكن حسابه مباشرة انطلاقاً من التعريف (1.10) على سبيل المثال :

$$\sigma^2 = \left[\sum_i \left(x_i - \langle X \rangle\right)^2 f(x_i)\right] = \sum x_i^2 f(x_i) + \langle X \rangle^2 \underbrace{\sum_i f(x_i)}_{=1} - 2\langle X \rangle \sum_i x_i f(x_i) \qquad (1.14)$$

ومنه (1.13).

نكتبه في حالة التوزع المتصل مستبدلين التكامل بالجمع

$$\sigma^2 = \int \left(x - \langle x \rangle\right)^2 f(x)\,dx \qquad (1.14)'$$

5.1- توزع ثنائي الحد والتوزع النظامي

سندرس فيما بعد الحركة البرونية، حركة جزيئات معلقة في الهواء تنتشر بشكل عشوائي، إلا أنه يمكننا تصور المسألة ببعد واحد للتبسيط : يستطيع الجزيء أن يخطو خطوات منفصلة نحو الأعلى أو نحو الأسفل. ليكن p و q احتمالي الصعود أو الهبوط (المجموعة الأساسية بعنصرين فقط). ليكن N عدد الخطوات الكلي؛ ما هو احتمال وقوع n خطوة نحو الأعلى أي ما هو احتمال وقوع n نتيجة موائمة من الـ N حالة ممكنة. إن الاحتمالين p و q مستقلين عن بعضهما والتكرار مستقل أيضاً وهكذا فإن احتمال وقوع n نتيجة نحو الأعلى يعني احتمال $N-n$ نتيجة نحو الأسفل أي أن احتمال وقوع n خطوة نحو الأعلى ونرمز له لـ $P(n)$ متناسب مع $p^n q^{N-n}$. قلنا متناسب لأننا لم نشترط أي ترتيب للخطوات : قد تكون الخطوة الأولى مثلاً نحو الأعلى متبوعة بخطوتين نحو الأسفل، أي أنه يمكن إذا رمزنا للخطوة نحو الأعلى بـ 0 ونحو الأسفل بـ 1 أن يكون الترتيب على الشكل التالي

0 1 1 0 0 0 1 1 1 0 1 1 0...

(تسمى هذه المتتالية متتالية التواتر النسبي. إن التواتر النسبي لـ 1 فيها هو 0، $\frac{1}{2}$ ، $\frac{2}{3}$، $\frac{2}{4}$، $\frac{2}{5}$، $\frac{2}{6}$، $\frac{3}{7}$، $\frac{4}{8}$، $\frac{5}{9}$، $\frac{5}{10}$، $\frac{6}{11}$، $\frac{7}{12}$، $\frac{7}{13}$، ...).

أو على أي شكل آخر. لدينا بالتالي $N!$ متتالية من هذا النوع وما دمنا لم نشترط الترتيب فيجب تكرار $p^n q^{N-n}$ $N!$ مرة مع الملاحظة أن من بين هذه الـ $N!$ متتالية $n!$ حالة متطابقة لا يمكن التمييز بينها وكذلك $(N-n)!$ حالة لا يمكن التمييز بينها كذلك. يجب إذاً أن يكون معامل $p^n q^{N-n}$ هو $\frac{N!}{n!(N-n)!}$

وهكذا فإن

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (1.15)$$

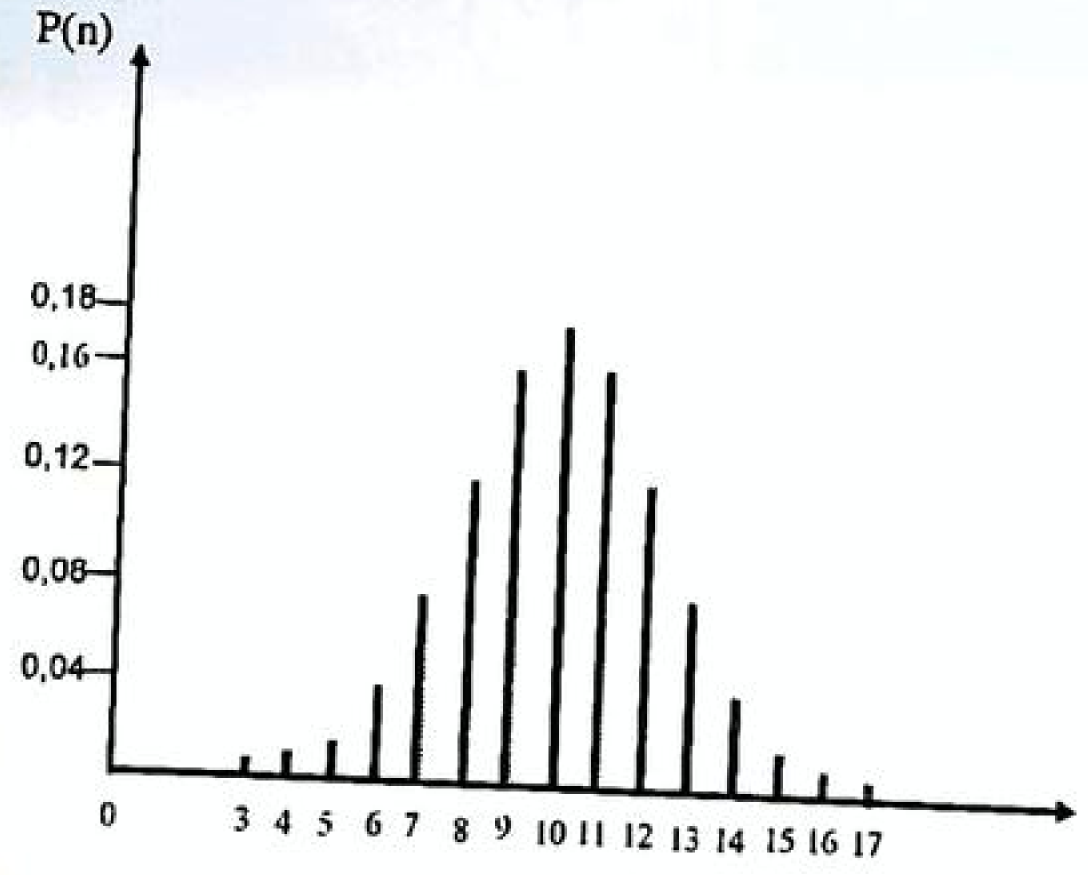
حيث المعامل هو معامل ثنائي الحد. لدينا بطبيعة الحال

$$\sum_{n=0}^{N} P(n) = \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1 \quad (1.15)'$$

يمكن كتابة $P(n)$ بدليل حصيلة الخطوات نحو الأعلى $m = n - (N-n) = 2n - N$. وهي حصيلة قد تكون موجبة أو سالبة. ونعوض في (1.15) $n = \frac{N+m}{2}$؛ $N - n = n - m = \frac{N-m}{2}$ لتصبح $P(m)$

$$P(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)!\left(\frac{N-m}{2}\right)!} p^{\frac{N+m}{2}} q^{\frac{N-m}{2}} \quad (1.15)''$$

لنأخذ كمثال آخر على توزع ثنائي الحد مسألة توزع العزم الزاوي (ومعه العزم المغنطيسي) لـ $N = 20$ إلكترون. يمكن لهذا العزم أن يتجه نحو الأعلى أو نحو الأسفل والاحتمالان متساويان $p = q = \frac{1}{2}$. يبين المخطط، الشكل.3، القيم التي يأخذها $P(n)$ من أجل كل قيم $n = 1, 2 \ldots 20$ وهو مخطط متناظر بالنسبة لـ $n = 10$.



الشكل.3

نحسب القيمة الوسطية لـ n انطلاقاً من (1.15) والتعريف (1.10)

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{N} nP(n) = \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!} np^n q^{N-n}$$

وملاحظة أن

$$np^n = p\frac{\partial}{\partial p} p^n$$

بحيث نكتب

$$\langle n\rangle = p\frac{\partial}{\partial p}\left[\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!(N-n)!}p^n q^{N-n}\right] = p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^N$$

$$= Np(p+q)^{N-1} = Np \qquad (1.16)$$

نحسب الانحراف التربيعي الوسطي لـ n ونرمز له بـ $\langle \Delta n\rangle^2$

$$\langle \Delta n\rangle^2 = \langle n^2\rangle - \langle n\rangle^2$$

وعلينا حساب القيمة الوسطية لـ n^2. إنها تعريفاً

$$\langle n^2\rangle = \sum_{n=0}^{N} n^2 P(n)$$

نلاحظ من جديد أن

$$n^2 p^n = n(np^n) = \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right) np^n = \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^2 p^n$$

وهكذا كما في حال $\langle n\rangle$.

$$\langle n^2\rangle = \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^2\left[\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!(N-n)!}p^n q^{N-n}\right]$$

$$= \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^2 (p+q)^N = p\frac{\partial}{\partial p}\left[Np(p+q)^{N-1}\right]$$

$$= p\left[N(p+q)^{N-1} + pN(N-1)(p+q)^{N-2}\right]$$

$$= pN + p^2N(N-1) = p^2N^2 + pNq$$

ومن (1.16)

$$= \langle n\rangle^2 + Npq$$

وأخيراً

$$\sigma^2 = \langle \Delta n\rangle^2 = Npq \qquad (1.17)$$

ولدينا

$$\frac{\langle \Delta n\rangle}{\langle n\rangle} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \sqrt{\frac{q}{p}}\,\frac{1}{\sqrt{N}}$$

وتساوي $\frac{1}{\sqrt{N}}$ من أجل $q = p = \frac{1}{2}$.

إن ما يهمنا هو حالة عدد كبير جداً من الخطوات، أو من سبينات الإلكترونات ولذا سننظر إلى الصورة التي تظهر عليها $P(n)$ في (1.15) من أجل N كبيرة : $N >> 1$ بحيث يمكن النظر للمتغير n كمتغير متصل، $dn = 1$ مقدار صغير جداً أمام N و n ثم أخذ مشتق $P(n)$ بالنسبة لـ n. لكننا

نفضل أخذ اللوغاريتم المتغير ببطء ونشره بجوار القيمة العظمى للاحتمال المقابلة لـ n_{max}. لدينا

$$\left.\frac{dP(n)}{dn}\right|_{n=n_{max}}=0 \quad \text{و} \quad \left.\frac{dLnP(n)}{dn}\right|_{n=n_{max}}=0 \quad \text{و}$$

$$LnP(n)=LnP(n_{max})+\frac{1}{2}(n-n_{max})^2\left.\frac{d^2LnP(n)}{dn^2}\right|_{n=n_{max}}+\ldots \qquad (1.18)_0$$

المشتق الأول معدوم والمشتق الثاني سالب. لنحسب انطلاقاً من (1.15) لوغاريتم $P(n)$

$$LnP(n)=LnN!-Lnn!-Ln(N-n)!+nLnp+(N-n)Lnq$$

ومشتق $Lnn!$ (من كون $dn=1$)

$$\frac{dLn\,n!}{dn}\simeq\frac{Ln(n+1)!-Ln\,n!}{1}=Ln\frac{(n+1)!}{n!}\simeq Ln\,n \qquad (1.19)$$

ومنه

$$\frac{dLnP(n)}{dn}=-Ln\,n+Ln(N-n)+Lnp-Lnq \qquad (1.18)_1$$

نساويه بالصفر من أجل n_{max} :

$Ln\left(\frac{N-n_{max}}{n_{max}}\frac{p}{q}\right)=0$، أي $(N-n_{max})p=n_{max}q$ وبما أن $q=1-p$ فإن $n_{max}=Np$؛ تتطابق هذه القيمة مع القيمة الوسطية $\langle n\rangle$:

<u>قضية 2</u> :

إن القيمة الوسطية هي ذات الاحتمال الأعظم.

والمشتق الثاني هو

$$\left.\frac{d^2LnP(n)}{dn^2}\right|_{n=n_{max}}=-\frac{1}{n}-\left.\frac{1}{N-n}\right|_{n=n_{max}}=\frac{-1}{Npq} \qquad (1.18)_2$$

إن $LnP(n_{max})$ محددة، نتوقف عند الحد الثاني في نشر $(1.18)_0$ ونعود إلى $P(n)$ عوضاً عن لوغاريتمه لنجد أن

$$P(n)=P(n_{max})e^{-\frac{1}{2}\frac{(n-n_{max})^2}{Npq}} \qquad (1.20)$$

$$P(n)=P(\langle n\rangle)e^{-\frac{1}{2}\frac{(n-\langle n\rangle)^2}{\sigma^2}} \qquad (1.21)$$

تتحول العلاقة '(1.15) التي نسميها علاقة التنظيم، إلى تكامل تنظيم

$$\sum_{n=0}^{\infty}P(n)\simeq\int_0^{\infty}P(n)\,dn=1$$

نكتب هذه العلاقة بدليل المتغير $x=n-\langle n\rangle$ وهو موجب أو سالب على الشكل

$$P\langle n\rangle\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\frac{x^2}{\sigma^2}}dx = 1$$ [2]

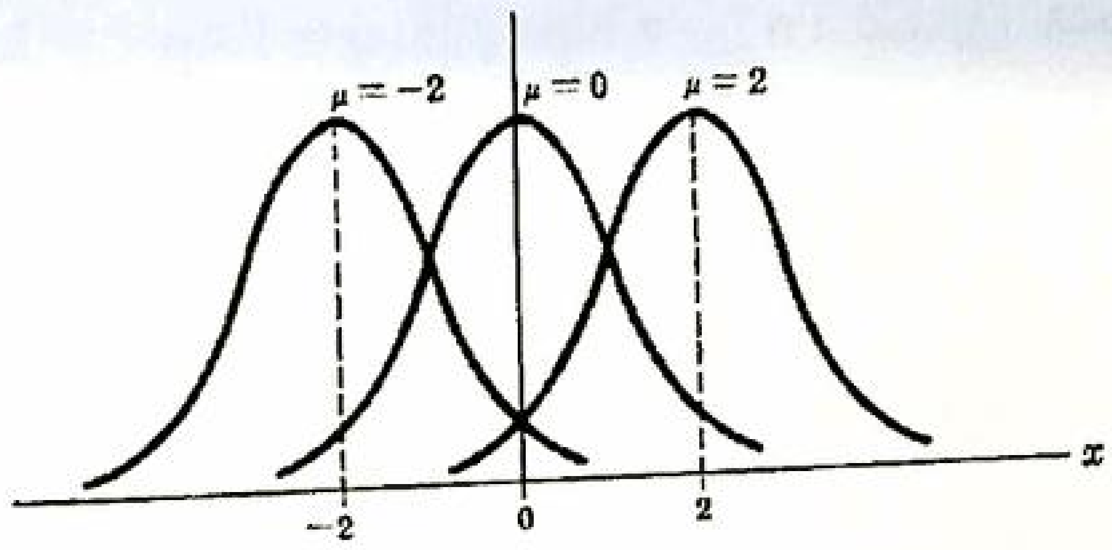
ومنه

$$P\langle n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} \quad (1.22)$$

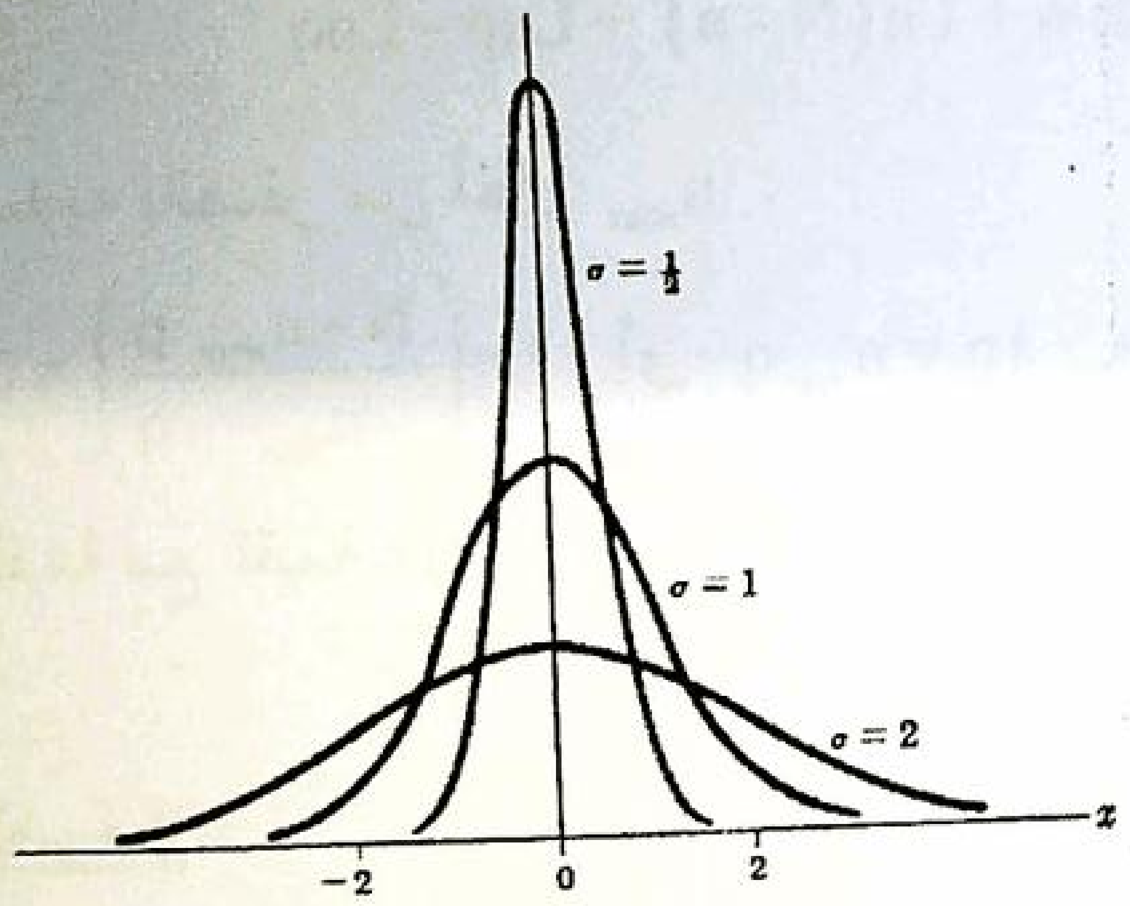
نضعها في (1.21) لنحصل على التوزع النظامي (الغاوصي) الذي نكتبه بدليل x المتصلة عوضاً عن n

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}e^{-\frac{1}{2}\frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}} \quad (1.23)$$

حيث رمزنا للقيمة الوسطية للمتغير العشوائي x بـ μ وهي القيمة العظمى لـ f(x)؛ σ^2 التباين. يشكل هذا التوزيع الجرسي أحد أهم قوانين الاحتمال المتصل. يبين، الشكل.4a، قيمه من أجل σ ثابتة وثلاث قيم لـ μ والشكل.4b قيمه من أجل μ = 0 وثلاث قيم لـ σ.



الشكل.4a



الشكل.4b

---

[2] نحسب التكامل $I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}dx$ بضربه بـ $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2}dy$ فنحصل على $I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)}dxdy$ وننتقل من المتغيرات الديكارتية إلى القطبية (ρ, θ) :

$$I^2 = \int_0^{\infty} e^{-\rho^2}\rho d\rho\int_0^{2\pi} d\theta$$

$$= 2\pi \cdot -\frac{1}{2}\left[e^{-\rho}\right]_0^{\infty} = \pi$$

ومنه

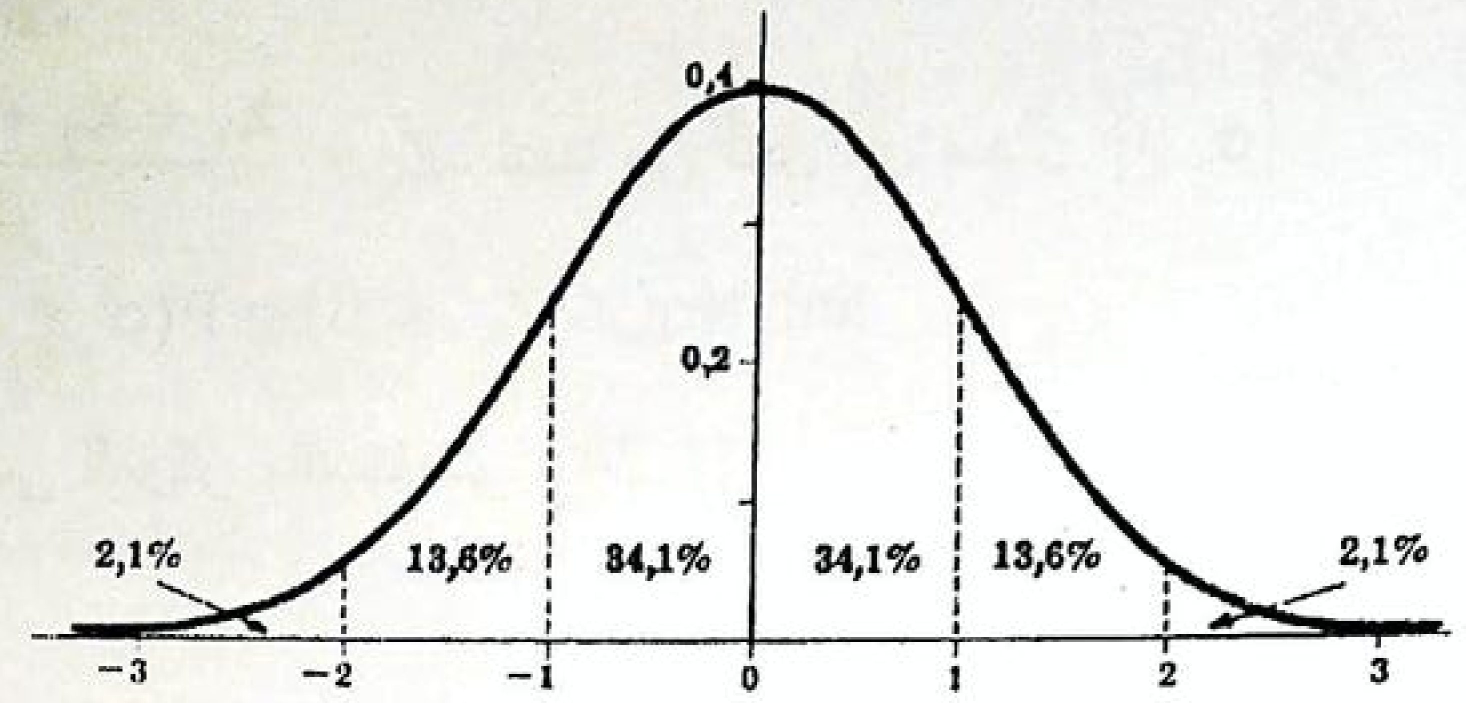
$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}dx = \sqrt{\pi} \quad \text{و} \quad \int_0^{\infty} e^{-x^2}dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

وبتبديل المتغير من x إلى $X = \frac{x}{\sqrt{2}\sigma}$ نرى أن

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\frac{x^2}{\sigma^2}}dx = \sqrt{2\pi}\,\sigma$$

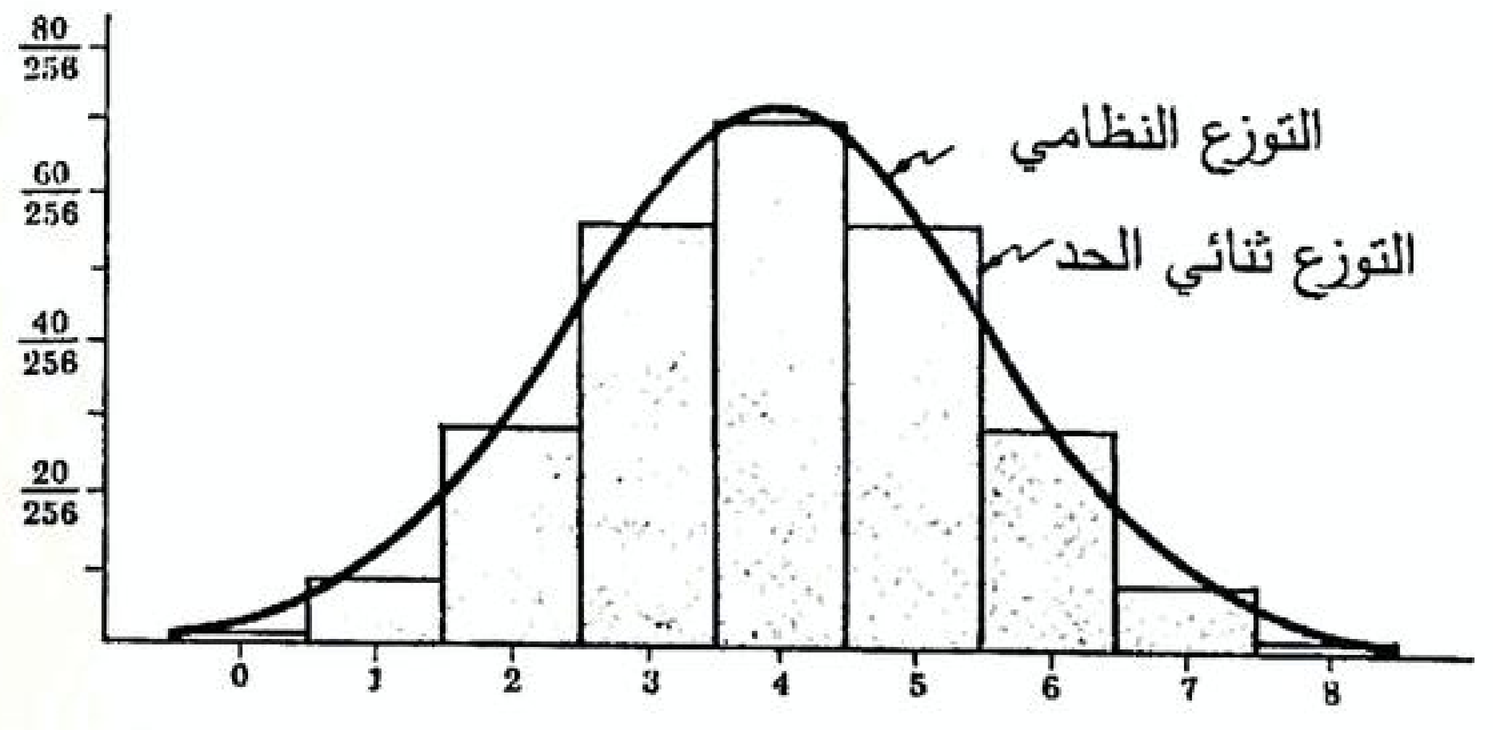
نحصل من أجل $\sigma^2 = 1$ و $\mu = 0$ على التوزع النظامي المركز والمختصر، الشكل.5

$$\phi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}t^2} \qquad (1.24)$$



الشكل.5

يبين المخطط في الشكل.6 العلاقة بين التوزع النظامي والتوزع ثنائي الحد من أجل $N = 8$ و $p = q = \frac{1}{2}$ حيث $P(0) = \frac{1}{256}$ ، $P(1) = \frac{8}{256}$ ، $P(2) = \frac{28}{256}$ ، $P(3) = \frac{56}{256}$ ، $P(4) = \frac{70}{256}$ ثم القيم النظيرة للأولى $P(5) = P(3)$ ، $P(6) = P(2)$ ، $P(7) = P(1)$ ، $P(8) = P(0)$.



الشكل.6

تكمن أهمية التوزع النظامي في تناهي أي متتالية من المتغيرات العشوائية المستقلة المركزة نحوه عندما يتناهى عددها إلى اللانهاية وهو ما يعرف باسم المبرهنة المركزية الحدية التي نعطيها بدون برهان[3] :

[3] انظر كتاب A. I Khinchin, Mathematical foundations of Statistical Mechanics ص. 166 (طبعة Dover Publications 1949).

المبرهنة المركزية الحدية :

لتكن X_1، X_2، ... متتالية من المتغيرات العشوائية المستقلة الخاضعة لذات قانون الاحتمال وذات القيمة الوسطية μ والتباين σ^2.

وليكن $Z_n = \frac{X_1 + X_2 + ... + X_n - n\mu}{\sqrt{n}\,\sigma}$. لدينا من أجل أي مجال $[\alpha, \beta]$

$$\lim_{n\to\infty} P(\alpha \le Z_n \le \beta) = P(\alpha \le \phi \le \beta)$$

حيث ϕ التوزيع النظامي المركز والمختصر (1.24).

6.1- توزع بواسون Poisson

ليكن N_t عدد الجسيمات α الصادرة عن مادة مشعة خلال الفترة الزمنية t. سنضع عدة فرضيات تتيح لنا كتابة المعادلة التفاضلية التي يخضع لها احتمال الحصول على هذا العدد في الفترة الزمنية t. نكتبه على الشكل $P_k(t) = P(N_t = k)$. نفرض :

i) أن أعداد الجسيمات الصادرة في الفترات الزمنية المنفصلة $[t_0, t_1]$، $[t_1, t_2]$، ...، $[t_n, t_{n-1}]$ متغيرات عشوائية مستقلة : إن تزايدات N_t الزمنية مستقلة عن بعضها.

ii) أن عدد الجسيمات الصادرة في فترة ما لا يتوقف إلا على طول هذه الفترة : العدد k في الفترة $[t, t+s]$ لا يتوقف إلا على s.

iii) أن احتمال إصدار المادة لجسيم α $(k > 1)$ واحد خلال فترة زمنية قصيرة δt هو $\lambda\delta t$ حيث λ مقدار موجب ثابت ونكتب

$$\lambda\delta t = P_1(\delta t) \quad \text{أو} \quad \lim_{\delta t\to 0} P_1(\delta t)/\delta t = \lambda \qquad (1)$$

iiii) أن احتمال إصدار المادة لأكثر من جسيم α $(k > 1)$ خلال هذه الفترة الزمنية المتناهية إلى الصفر $\delta t \to 0$ يساوي الصفر. ونكتب

$$\lim_{\delta t\to 0} \sum_{k=2}^{\infty} \frac{P_k(\delta t)}{\delta t} = 0 \qquad (2)$$

يمكننا انطلاقاً من الفرضين الأولين، الاستقلال والتوقف على الطول احتمال الحصول على العدد k على الشكل التالي

$$(3) \quad P_k(t+h) = P_k(t)P_0(h) + P_{k-1}(t)P_1(h) + \sum_{j=2}^{k} P_{k-j}(t)P_j(h)$$

نأخذ $h = \delta t$؛ إن الحد الأخير في العلاقة السابقة معدوم حسب الفرض الرابع :

$$\sum_{j=2}^{k} P_{k-j}(t)P_j(h) \le \sum_{j=2}^{k} P_j(h) \le \sum_{j=2}^{\infty} P_j(h) = 0$$

إن $P_1(h) = \lambda h$ حسب الفرض الثالث ومنه

$$P_0(h) = 1 - \lambda h \qquad (4)$$

بحيث تصبح العلاقة

$$P_k(t+h) = P_k(t)(1-\lambda h) + P_{k-1}(t)\lambda h$$

ومنه المعادلة التفاضلية

$$\frac{dP_k(t)}{dt} = \lim_{h\to 0}\frac{P_k(t+h) - P_k(t)}{h} = -\lambda P_k(t) + \lambda P_{k-1}(t) \qquad (5)$$

تصلح هذه المعادلة من أجل قيم k : $k \geq 1$؛ أما من أجل $k = 0$ فإننا نكتب، نظراً لـ (4) ولفرض الاستقلال

$$\frac{dP_0(t)}{dt} = \lim_{h\to 0}\frac{P_0(t+h) - P_0(t)}{h} = \lim_{h\to 0}\frac{P_0(t)P_0(h) - P_0(t)}{h}$$

$$= \lim_{h\to 0}\frac{P_0(t)[1-\lambda h] - P_0(t)}{h} = -\lambda P_0(t) \qquad (6)$$

حل هذه المعادلة هو $P_0(t) = e^{-\lambda t}$ لأن $1 = P_0(0) = P(N_0 = 0)$: لا يوجد أي إصدار في اللحظة 0

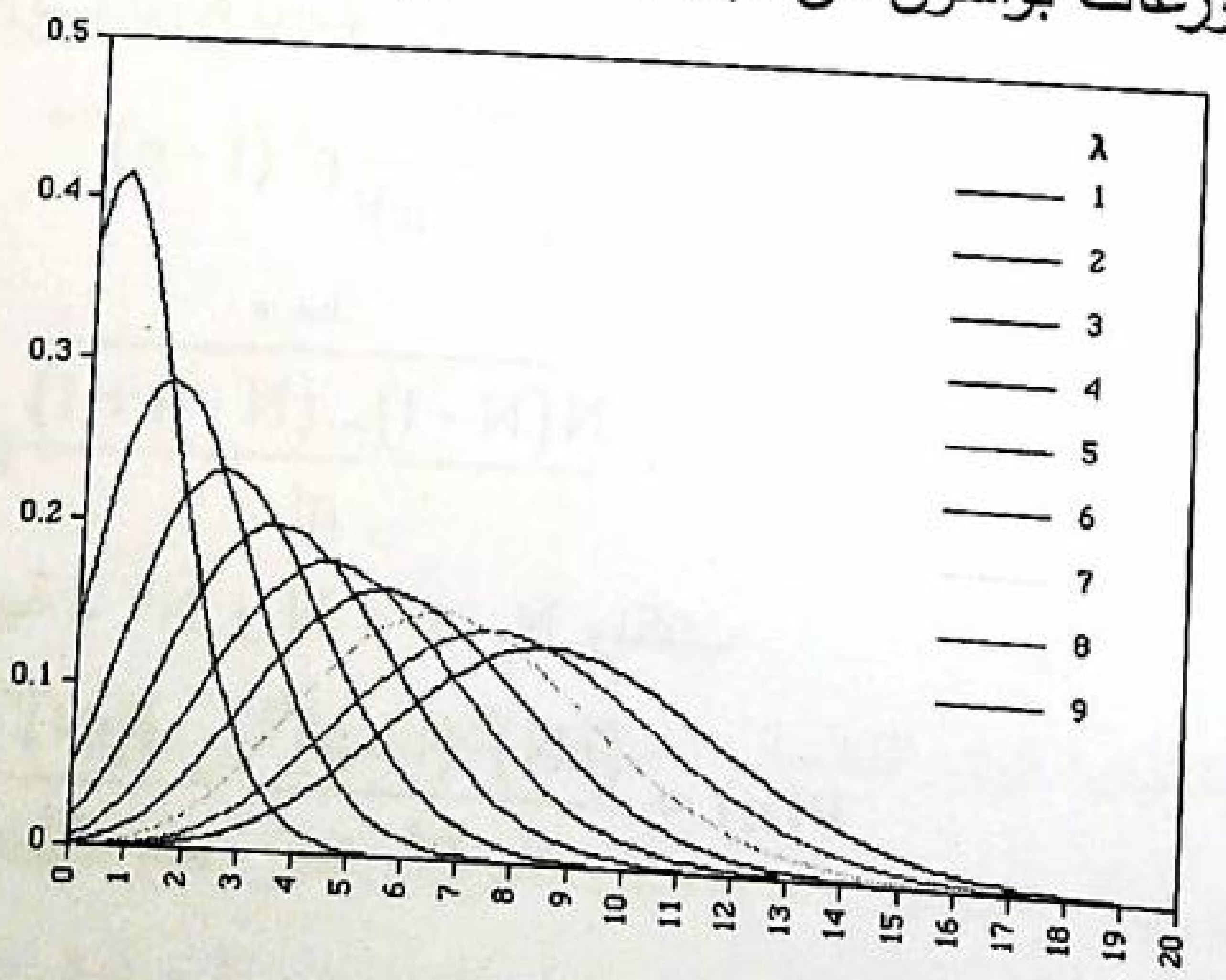
نفتش عن حل من الشكل $P_k(t) = e^{-\lambda t}A_k(t)$؛ نبدل P_0 بقيمتها في (5) فنحصل على معادلة بـ $A_1(t)$:

$$-\lambda e^{-\lambda t}A_1(t) + \lambda e^{-\lambda t} = \frac{d}{dt}\left(e^{-\lambda t}A_1(t)\right)$$

$A_1(t) = \lambda t$ ونعيد العملية من أجل P_2 فنجد $\frac{dA_2}{dt} = \lambda^2 t$ ومنه $A_2 = \frac{\lambda^2 t^2}{2}$؛ وهكذا فإن $A_k(t) = \frac{(\lambda t)^k}{k!}$ وتوزع بواسون : احتمال كون عدد الجسيمات الصادرة في اللحظة t مساوياً لـ k هو

$$P_k(t) = \frac{(\lambda t)^k e^{-\lambda t}}{k!} \qquad (1.25)$$

تبين منحنيات، الشكل.7، توزعات بواسون من أجل مختلف قيم λ، $\lambda = 1, ..., 9$



الشكل.7

يطبق هذا التوزع على حالات عديدة باتباع الفرضيات الأربع السابقة : على عدد الاتصالات الهاتفية المسجلة في مركز هاتفي خلال فترة زمنية محددة (بين الثانية والسادسة بعد الظهر مثلاً)، على عدد الزبائن في مخزن كبير – في فترة ازدحام مثلاً –، على عدد الأخطاء المطبعية في صفحة كتاب، الخ. لا يلعب الزمن أي دور في حساب عدد الأخطاء في صفحة كتاب نعرف عدد صفحاته وعدد الأخطاء الكلي. نكتب توزع بواسون في هذه الحالة

$$P_k = \frac{\lambda^k e^{-\lambda}}{k!} \qquad (1.26)$$

لنلاحظ أن توزع بواسون هو توزع احتمال أي أن

$$\sum_{k=0}^{\infty} P_k = \left(\sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!}\right) \times e^{-\lambda} = e^{\lambda} e^{-\lambda} = 1$$

نرى كذلك أن

$$\langle k \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} k P_k = \sum_{k=0}^{\infty} k \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda}$$

نكتب هذا الطرف الأخير على الشكل

$$= \lambda \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda^{k-1}}{(k-1)!} e^{-\lambda}$$

إن الحد بـ $k = 0$ يساوي الصفر. لذا نكتب بدليل $\ell = k - 1$

$$\langle k \rangle = \lambda \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{\lambda^\ell}{\ell!} e^{-\lambda} = \lambda$$

نحسب بنفس الأسلوب $\langle k^2 \rangle$ لنجد أن

$$\langle k^2 \rangle = \lambda(\lambda + 1)$$

ومنه

$$\sigma^2 = \langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2 = \lambda^2 + \lambda - \lambda^2 = \lambda$$

لنلاحظ أخيراً أنه يمكن تقريب توزع بواسون بتوزع ثنائي الحد من أجل الأعداد الكبيرة $N >> n$. لدينا

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}$$

$$= \frac{\overbrace{N(N-1)\ldots(N-n+1)}^{\text{n حداً}}}{n!} p^n (1-p)^{N-n}$$

يمكن اعتبار الصورة مساوية لـ N^n و $N - n \simeq N$ ونكتب

$$P(n) = \frac{(pN)^n (1-p)^N}{n!} = \frac{(pN)^n}{n!}\left(1 - \frac{pN}{N}\right)^N$$

ولكن $\langle n\rangle = pN$ حسب (1.16) و

$$P(n) = \frac{\langle n\rangle^n}{n!}\left(1 - \frac{\langle n\rangle}{N}\right)^N \xrightarrow[n\to\infty]{} \frac{\langle n\rangle^n}{n!}e^{-\langle n\rangle}$$

أي إلى توزع بواسوان (1.26) حيث $pN = \lambda = \langle n\rangle$

مثال : إن احتمال وقوع خطأ في كتاب عدد صفحاته 500 هو $p = \frac{1}{500}$، لنفرض أن عدد الأخطاء الكلي هو $N = 300$، $\lambda = \frac{3}{5} = 0,6$. نحسب مثلاً وجود خطأين في الصفحة $k = 2$

$$P = \frac{(0,6)^2}{2!}e^{-0,6} = 0,0988 \simeq 0,1$$

2. الصيغة الإحصائية للمسألة الميكانيكية

1.2- المجموعات الإحصائية

لننظر في البداية إلى نظمة ميكانيكية مؤلفة من عدد N من الجسيمات. نتخيل هذا العدد على الدوام كعدد آفوغادرو. رأينا في دراستنا للميكانيك أن معرفة الحالة الميكانيكية لهذه النظمة في لحظة معينة تعني معرفة الإحداثيات والسرعات لكل الجسيمات – عدد الإحداثيات ثلاثة من أجل جسيم نقطي وستة من أجل جسيم صلب ذي حركة دورانية إضافة إلى حركته الانسحابية، وتقابل كل إحداثية سرعتها – أي معرفة $6N$ متغيراً؛ وبصورة أعم معرفة الإحداثيات العامة التي رمزنا لها بـ q^i والاندفاعات العامة للنظمة التي رمزنا لها بـ p_i. رمزنا كذلك بـ n لعدد درجات الحرية $n \leq 6N$ لأن القيود والصلات المفروضة على النظمة تخفض من عدد الإحداثيات المستقلة عن بعضها. عرفنا الطاقة الكلية للنظمة كدالة H تابعة لـ q^i و p_i $H(q^i, p_i, t)$ $i = 1, 2..., n$ ووجدنا معادلات الحركة – معادلات هاميلتون القانونية التالية ((3.3).6).I) :

$$\frac{dq^i}{dt} = \frac{\partial H(q^i, p_i, t)}{\partial p_i} \qquad (2.1)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H(q^i, p_i, t)}{\partial q^i}$$

يمكننا إذاً تمثيل الحالة الميكانيكية لهذه النظمة – حالتها المجهرية في واقع الأمر – في لحظة ما بنقطة في فضاء بـ $2n$ بعداً (q^i, p_i) $i = 1, 2...n$ وتمثيل الحركة، تغير هذه المقادير حسب (2.1)، بمنحن "بمسار" في هذا الفضاء الذي سميناه فضاء الطور. يطلق عليه أيضاً اسم الفضاء Γ، حيث يشير

الحرف اليوناني غاما إلى الغاز، لتبيان أن النظمة الميكانيكية موضوع الدراسة هي نظمة غازية مؤلفة من N جزيئاً تتفاعل أو لا تتفاعل فيما بينها.

قلنا إنه من المستحيل دراسة هذه الحالة المجهرية – المكروسكوبية – وإنه لا بد لنا، مادامت المعرفة اليقينية مستحيلة، من اللجوء إلى حساب الاحتمالات والإحصاء ودراسة حالة النظمة من وجهة نظر جهرية – ماكروسكوبية – بأن نأخذ عدداً كبيراً من النظمات، المؤلفة من نفس العدد N من الجسيمات، وأن نضعها في ذات الشروط وحساب عدد الحالات المواتية بالنسبة لعدد الحالات الممكنة لتعيين الاحتمال على غرار ما فعلناه برمي النرد عدداً كبيراً جداً من المرات أو رمي عدد كبير من المكعبات المتماثلة تماماً من وجهة النظر الميكانيكية، أي متجانسة ولها نفس الأبعاد وترمي بنفس الطريقة (بعد الخض في علبة مثلاً) يلزمنا الآن تعيين ما نقصده بـ "بذات الشروط" على نحو أكثر دقة. تنقسم المعلومات التي نملكها عن النظمة إلى نوعين :

أ) معلومات تتعلق بالوسطاء الخارجية التي نضع النظمة فيها، الحقل الكهربائي $\vec{E}$، المغنطيسي $\vec{B}$، حجم الوعاء الذي يحتويها والضغط الذي تمارسه على جدرانه الخ.

ب) معلومات تتعلق بالحالة التي وضعنا النظمة فيها في البداية، بكيفية إعدادنا للنظمة، هل هي معزولة مثلاً عن محيطها أم تتفاعل معه تفاعلاً قد يكون شديداً أو ضعيفاً، الخ.

<u>**تعريف 5**</u> :

يطلق اسم الحالات المتاحة (المقبولة) accessibles للنظمة على حالاتها المتوائمة مع المعلومات التي نمتلكها عن النظمة.

يلزم إذاً لكي تكون مجموعة من النظمات ممثلة إحصائياً للنظمة الميكانيكية أن تتكون من نظمات متوائمة مع ما نمتلكه من معلومات عنها : تتألف المجموعة الإحصائية من نظمات موزعة على مختلف الحالات المتاحة للنظمة الميكانيكية.

<u>2.2 – الحالات المتاحة</u>

1– لنبدأ بالمثال التالي : ليكن لدينا نظمة مؤلفة من N سبيناً أي من N جسيماً لكل منها عزم زاوي يتساوى احتمال وقوع مسقطه على محور ما (يجسده الحقل المغنطيسي $\vec{B}$) نحو الأعلى مع احتمال وقوعه نحو الأسفل؛ $p = q = \frac{1}{2}$. نرمز لهذه المساقط بـ σ_1، σ_2 ... σ_N $\sigma_i = \begin{cases} +1 & \text{نحو الأعلى} \\ -1 & \text{نحو الأسفل} \end{cases}$ $i = 1, 2 ... N$. نرمز للعزم المغنطيسي المتناسب مع العزم الزاوي بـ $\mu\sigma_i$ من أجل سبين واحد

وبـ $M = \mu\sigma$، $\sigma = \sum_{i=1}^{N} \sigma_i$، لمسقط العزم المغنطيسي الكلي على المحور، على اتجاه الحقل المغنطيسي $\vec{B}$. إن طاقة التفاعل بين الحقل المغنطيسي والعزم المغنطيسي هي $E = -MB$. إن عدد الحالات التي يقع فيها n سبين من العدد الكلي N نحو الأعلى مثلاً هو معامل ثنائي الحد $C_n^N = \frac{N!}{n!(N-n)!}$ وعدد التوزعات الممكنة $n = 0, 1 \ldots N$ هو $\sum_{n=0}^{N} C_n^N$. نعلم أن هذا العدد هو نشر ثنائي الحد $(1+1)^N$ وبالتالي فإن عدد الحالات الممكنة هو 2^N. لنفرض أن المعلومات التي نملكها عن النظمة هي، بالإضافة إلى تفاعلها مع حقل مغنطيسي محدد $\vec{B}$، ثبات طاقتها. إن ثبات الطاقة هو الذي يحدد لنا الحالات المتاحة. لنأخذ $N = 4$، إن عدد الحالات الممكنة هو $2^4 = 16$، لكن عدد الحالات المتاحة من أجل مختلف قيم الطاقة الثابتة هو كما يبين الجدول 1، 4، 6، 4، 1.

1	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	$\vec{M}$	E
1	+	+	+	+	4μ	$-4\mu B$
2	+	+	+	-		
3	+	+	-	+	2μ	$-2\mu B$
4	+	-	+	+		
5	-	+	+	+		
6	+	+	-	-		
7	+	-	+	-		
8	+	-	-	+	0	0
9	-	+	+	-		
10	-	+	-	+		
11	-	-	+	+		
12	+	-	-	-		
13	-	+	-	-		
14	-	-	+	-	-2μ	$2\mu B$
15	-	-	-	+		
16	-	-	-	-	-4μ	$4\mu B$

2- نفرض أن نظمة السبينات A^* مؤلفة من نظمتين، A المؤلفة من ثلاثة سبينات و A' المؤلفة من سبينين فقط. $A^* = A + A'$ ونفرض أن التفاعل بين جزئي النظمة A^* ضعيف بحيث يمكن إهمال

تفاعل سبينات A مع سبينات 'A. إن طاقة 'A المغنطيسية هي $E = -(M + M')B$ حيث M و 'M مسقطا العزمين المغنطيسيين الكليين لـ A و 'A على الترتيب على اتجاه الحقل. إن عدد الحالات الممكنة هو 2^5 ولكن اشتراط كون الطاقة مساوية لـ $-3\mu B$ ينقص هذا العدد إلى 5 فقط

σ_1	σ_2	σ_3	σ_1'	σ_2'	M	M'
+	+	+	+	-	3μ	0
+	+	+	-	+		
+	+	-	+	+		
+	-	+	+	+	$+\mu$	2μ
-	+	+	+	+		

3- لتكن لدينا نظمة ميكانيكية مؤلفة من N جسيماً طاقاتها مختلفة ولكن لأقسام منها نفس الطاقة. لنفرض أن لدينا m قسماً، طاقة الجسيم في القسم هي ε_k وعدد الجسيمات فيه هو n_k. إن الطاقة الكلية للنظمة هي $E = \sum_{k=1}^{m} \varepsilon_k n_k$. ما هو عدد الحالات المتاحة لهذه النظمة ذات الطاقة E التي لا نفترضها ثابتة ضمن هذه الشروط ؟

لا نمايز بين الجسيمات، لا نرقمها على سبيل المثال ولا نعنى بترتيبها. لدينا والحال هذه، بأخذ كل التبديلات الممكنة، !N إمكانية ولكن هذه الإمكانيات تنخفض لأننا لا نمايز بين الـ n_k في القسم k. لدينا $n_k!$ حالة متطابقة لا تغير التقسيم المطلوب وهكذا فإن عدد الحالات المتاحة هو

$$\Gamma = \frac{N!}{n_1!\ldots n_k!\ldots n_m!} \qquad (2.2)$$

تبدو لنا هذه العلاقة واضحة بما فيه الكفاية إلا أننا زيادة في الإيضاح سنبرهنها بالاستدلال الرجعي على النحو التالي :

لنفرض $N = 2$ و $m = 2$ لدينا الحالات الثلاث الممكنة:

$n_1 = 1$ في الحالة ε_1 و $n_2 = 1$ في الحالة ε_2، عدد الحالات المتاحة $\frac{2!}{1!1!} = 2$

$n_1 = 0$ في الحالة ε_1 و $n_2 = 2$ في الحالة ε_2، عدد الحالات المتاحة $\frac{2!}{0!2!} = 1$

$n_1 = 2$ في الحالة ε_1 و $n_2 = 0$ في الحالة ε_2، عدد الحالات المتاحة $\frac{2!}{2!0!} = 1$

لنفرض إذاً صحة (2.2) من أجل $N - 1$ جسيماً موزعة على الـ m طاقة $\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_m$ ولنفرض أن $(n_k - 1)$ جسيماً يحتل الطاقة ε_k أي أن

$$\Gamma_{N-1} = \frac{(N-1)!}{n_1!\ldots(n_k-1)!\ldots n_m!} = \frac{(N-1)!\,n_k}{n_1!\ldots n_k!\ldots n_m!}$$

لدينا m علاقة من هذا الشكل وتحصل على Γ_N بأن تضيف جسيماً إلى أي واحدة من التوزعات Γ_{N-1} إلى $(n_1 - 1)$ أو $(n_2 - 1)$، الخ أي أن :

$$\Gamma_N = \sum_{k=1}^{m} \Gamma_{N-1} = \frac{(N-1)!}{n_1!\ldots n_k!\ldots n_m!}\left(\overbrace{n_1 + n_2 + \ldots n_m}^{N}\right)$$

ومنه (2.2).

ولنلاحظ أن اشتراط ثبات الطاقة يضيف قيداً آخر إلى القيد $\sum_k n_k = N$ هو $\sum_{k=1}^{m} n_k \varepsilon_k =$ ثابتـــة.

4- لنحسب عدد الحالات المتاحة لنظمة ميكانيكية وضعنا حداً أقصى لطاقتها : طاقتها أصغر من طاقة معينة E ولنبدأ بالطاقات المنفصلة – أي، كما في حال السبين، عندما ننظر للجسيمات من وجهة نظر الميكانيك الكمومي. نرمز لهذا العدد بـ $\phi(E)$. إن الطاقة معينة بإعطاء عدد كمومي صحيح وهي، في حال وجود جسيم كتلته m في بئر كمون عرضه a، من الشكل $E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma} n^2$ حيث $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. أو اختصاراً $E = C^2 n^2$ وبالتالي فإن

$$\phi(E) = n = \frac{\sqrt{E}}{C}$$

وعدد الحالات المتاحة لمجال طاقة E، $E + \Delta E$، حيث ΔE مقدار كبير (منته) بالنسبة للطاقات المجهرية ولكنه صغير بالنسبة للطاقات الجهرية، هو

$$\Gamma(E) = \phi(E + \Delta E) - \phi(E) = \frac{d\phi}{dE}\Delta E \qquad (2.3)$$

وهو في مثالنا

$$\Gamma(E) = \frac{1}{2C\sqrt{E}}\Delta E \qquad (2.3)'$$

5- لنحسب $\Gamma(E)$ من أجل عدد كمومي n كبير جداً أو من أجل n درجة حرية $n \simeq N$ حيث N عدد آفوغادرو. تسهم كل درجة حرية بمقدار صغير جداً، ε، في الطاقة الكلية. نرمز بـ $\varphi(\varepsilon)$ لعدد الحالات المتاحة لدرجة حرية معينة ذات طاقة أصغر من ε. إن عدد الحالات المتاحة لنظمة طاقتها أصغر من $E = N\varepsilon$ هي

$$\phi(E) = \left[\varphi(\varepsilon)\right]^N$$

و $\Gamma(E)$ حسب (2.3) هو

$$\Gamma(E) = N\frac{d\varphi(\varepsilon)}{dE}\left[\varphi(\varepsilon)\right]^{N-1}\Delta E$$

$$= \frac{d\varphi(\varepsilon)}{d\varepsilon}\left[\varphi(\varepsilon)\right]^{N-1}\Delta E$$

لأن $\frac{d\varphi}{dE} = \frac{1}{N}\frac{d\varphi}{d\varepsilon}$.

نكتب لوغاريتم هذا المقدار على الشكل

$$Ln\Gamma(E) = (N-1)Ln\varphi(\varepsilon) + Ln\left(\frac{d\varphi(\varepsilon)}{d\varepsilon}\Delta E\right)$$

إن ΔE متناسبة مع N و $\varphi(\varepsilon)$ دالة متزايدة بالمتغير ε نكتبها على الشكل $\varphi(\varepsilon) = (\varepsilon - \varepsilon_0)^\alpha$ حيث α أس يقارب الواحد. إنه يساوي النصف في المثال السابق :

$$\frac{d\varphi}{d\varepsilon} = \alpha(\varepsilon - \varepsilon_0)^{\alpha-1} = \alpha\left(\frac{E - E_0}{N}\right)^{\alpha-1} = \alpha\left(\frac{\Delta E}{N}\right)^{\alpha-1}$$

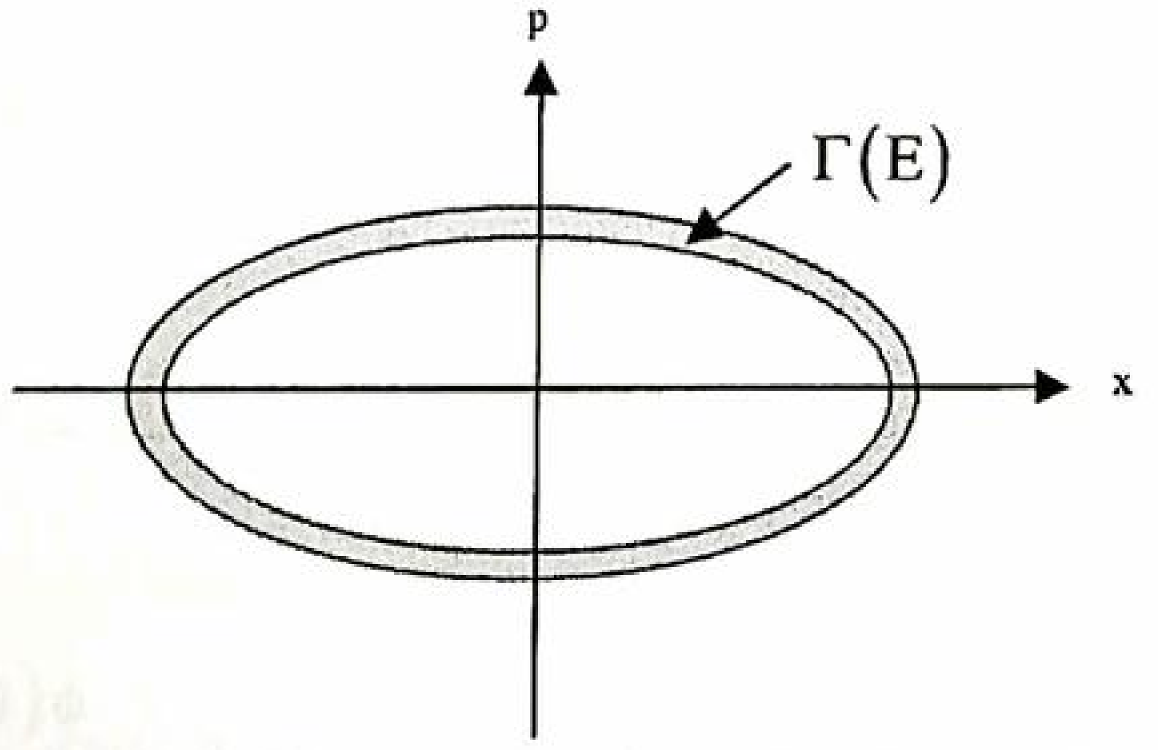
وهكذا فالجداء $\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\Delta E \simeq N$ ولوغاريتمه مهمل أمام N، لدينا من أجل $N = 10^{24}$، $LnN = 55$. لدينا إذاً

$$\Gamma(E) \sim e^N \qquad (2.4)$$

6- لننتقل من الحالات المتاحة العدودة إلى حالات غير عدودة. إن أبسط مثال ممكن هو نظمة ميكانيكية مؤلفة من جسيم وحيد، من هزاز توافقي خطي ممثل بنقطة في فضاء طور ببعدين (p, x). إن طاقة الهزاز التوافقي هي

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}$$

نفرض النظمة معزولة، ثابث $E =$. إن الحالات المتاحة عندئذ هي كل نقاط فضاء الطور التي تحقق هذه المعادلة. إنها كل نقاط القطع الناقص الذي مركزه مبدأ الإحداثيات ومحواره $\sqrt{2mE}$ و $\sqrt{\frac{2E}{k}}$. أما إذا لم تكن النظمة معزولة تماماً وتتفاعل بضعف مع نظمة أخرى بحيث تتراوح طاقتها بين E و $E + \delta E$ فإن الحالات المتاحة هي سطح القطاع بين القطعين الناقصين المعرفين بهاتين القيمتين، الشكل.8.



الشكل.8

7- لنعين الحالات المتاحة لغاز تقليدي مؤلف من N جزيئاً في وعاء حجمه V. نفرض الجزيئات متطابقة. إن الطاقة الكلية للنظمة هي

$$E = \sum_{k=1}^{N}\left(\frac{p_k^2}{2m} + \varepsilon_k\right) + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \qquad (2.5)$$

حيث $\frac{p_k^2}{2m}$ الطاقة الحركية للجزيء k، ε_k طاقته الداخلية : دوران الجزيء واهتزاز الذرات حول مركز كتلة الجزيء وهي 5درجات حرية إضافية وسطياً. ليكن M عدد درجات الحرية التي تعين مجمل الطاقات الداخلية، U طاقة التفاعل بين الجزيئات وهكذا فإن عدد درجات الحرية لكل الجزيئات هي 3N (الإحداثيات الديكارتية) +M وفضاء الطور فضاء بـ $6N+2M$ بعداً. والحالات المتاحة لمجال طاقة يقع بين E و $E+\Delta E$ هو

$$\Gamma(E)=\int_E^{E+\Delta E} d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_N d\bar{p}_1 \dots d\bar{p}_N dQ_1 \dots dQ_M dP_1 \dots dP_M$$

حيث رمزنا بـ $Q_1,\dots,Q_N$ و $P_1,\dots,P_M$ إلى الإحداثيات العامة والاندفاعات العامة التي تعين الطاقة الداخلية الكلية $\sum_{k=1}^{N}\varepsilon_k$. والتكامل تكامل مضاعف : $\underbrace{\int\dots\int}_{6N+2M}$ لنفرض أولاً أن $U=0$ أي أن الجزيئات بعيدة عن بعضها بحيث يصبح تفاعلها مهملاً. هذا يعني أن كثافة الجزيئات صغيرة جداً $\frac{N}{V}<<1$ ونقول عن الغاز عندئذ إنه غاز كامل. إن التكامل الثلاثي $\int d\bar{r}_i$ لا يتوقف على الطاقة ويساوي الحجم V وتأخذ Γ الشكل

$$\Gamma(E)=V^N\int_E^{E+\Delta E} d\bar{p}_1 \dots d\bar{p}_N dQ_1 \dots dQ_M dP_1 \dots dP_M \qquad (2.6)$$

لنفرض ثانياً أن الغاز الكامل أحادي الذرات، والذرة نقطية من وجهة النظر التقليدية، تختفي المتغيرات Q و P ولا يبقى تحت إشارة التكامل إلا التكاملات التي تعين الطاقة الحركية $E=\sum_{k=1}^{N}\frac{p_k^2}{2m}$. عندما تكون هذه الطاقة ثابتة فإن معادلة الطاقة الحركية هي معادلة سطح كرة في فضاء ذي 3N بعداً نصف قطرها $R=\left(\sum_k p_k^2\right)^{1/2}=(2mE)^{1/2}$ تتناسب الحالات المتاحة التي طاقتها أقل أو تساوي E مع حجم هذه الكرة أي مع R^{3N} على غرار تناسب حجم الكرة في الفضاء العادي مع R^3 :

$$\phi(E)\sim R^{3N}=(2mE)^{\frac{3N}{2}}$$

والحالات المتاحة التي تقع طاقتها بين E و $E+\Delta E$ هي حسب (2.3) و (2.6)

$$\Gamma(E)=\frac{d\phi}{dE}\Delta E\sim V^N\frac{3N}{2}(2mE)^{\frac{3N}{2}-1}\Delta E\sim CV^N(2mE)^{\frac{3N}{2}-1}\Delta E \qquad (2.7)$$

إنه حجم القشرة الكروية بين الطاقتين E و $E+\Delta E$. يعين التناسب مع $R^{3N-1}=(2mE)^{\frac{3N}{2}-1}$ سطح الكرة. نهمل 1 أمام 3N/2 ونكتب أخيراً

$$\Gamma(E)=BV^NE^{3N/2} \qquad (2.7)'$$

حيث B ثابتة مستقلة عن الحجم والطاقة.

3.2- مبرهنة ليوفيل Liouville

يرينا المثالان السابقان أن الحالات المتاحة تحتل حيزاً من فضاء الطور تعينه الشروط الخارجية المفروضة عليها. يمكننا إذاً أن نتكلم عن كثافة الحالات المتاحة عوضاً عن عددها وكتابة المقدار الكلي لهذه الحالات، كتابة المجموعة الإحصائية على شكل تكامل

$$\int_{\Gamma} \rho(p, q, t)\, dpdq \qquad (2.8)$$

حيث Γ هو الحجم الذي تحتله المجموعة الإحصائية في فضاء الطور، $dpdq$ كتابة مختصرة للتكامل المضاعف على $2n$ متغيراً : $dq^1 \ldots dq^n dp_1 \ldots dp_n$. نحول الكثافة إلى احتمال بأن ننظم التكامل للواحد أي نجعل قيمته تساوي الواحد عندما نكامل على كل فضاء الطور $0 \geq (\rho(p, q, t)$ و $\rho = 0$ خارج الحجم Γ

$$\int \rho dpdq = 1 \qquad (2.8)'$$

وكتابة الاحتمال من أجل كل قيم (p, q) التي تقل عن مقدار معين على الشكل (1.12)

$$P(p, q, t) = \int_{-\infty}^{p,q} \rho(p, q, t)\, dpdq \qquad (2.8)''$$

تعريف 6 :

يطلق على ρ – كثافة الاحتمال – اسم دالة التوزع الإحصائي في فضاء الطور.

لنذكر أن مبرهنة ليوفيل في الميكانيك التقليدي تنص على ثبات حجم ما Γ من فضاء الطور عند حدوث أي من التحولات القانونية، نتيجة الحركة في فضاء الطور (التي هي تحول قانوني) بشكل خاص .(I.6.(3.38))

تتمثل حركة المجموعة الإحصائية في فضاء الطور بالتدفق $\rho\vec{V}$، كثافة الاحتمال مضروبة بمتجهة السرعة في فضاء الطور $\vec{V} = \left\{ \frac{dq^1}{dt} \ldots \frac{dq^n}{dt}, \frac{dp_1}{dt} \ldots \frac{dp_n}{dt} \right\}$. وبما أن المجموعة الإحصائية مؤلفة من نظمات ميكانيكية لا يمكن إفناؤها أو إحداثها فإنها تخضع لمعادلة الاتصالية المألوفة

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V}) = 0 \qquad (2.9)$$

حيث $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ مشتق $\rho(p, q, t)$ عندما تكون تابعة بشكل مباشر للزمن وليس عبر تغيرات q و p الزمنية و $\vec{\nabla}$ المؤثر التفاضلي $\left(\frac{\partial}{\partial q^i}, \frac{\partial}{\partial p_i} \right)$ $i = 1, 2, \ldots, n$. يتضح معنى الاتصالية عندما نكامل المعادلة السابقة ونحول التكامل على الحجم في الحد الثاني إلى تكامل على السطح على غرار ما نفعله في حالة

الحجم في الفضاء العادي ذي الثلاثة أبعاد عندما نحول التكامل الثلاثي – على الحجم – إلى تكامل ثنائي على السطح (مبرهنة غاوص)[4].

$$\int_{\Gamma} \frac{\partial \rho}{\partial t}\, dp dq = -\int_{\Gamma} d\omega = -\int_{\partial\Gamma} \omega$$

حيث $d\omega = \vec{\nabla} \cdot \left(\rho \vec{V}\right)$ و $\omega = \rho \vec{V}$.

نأخذ الاتجاه العمودي على $\partial\Gamma$ في اتجاه التدفق ليصبح الدوران المستمر على $\partial\Gamma$ في الاتجاه المعاكس للتدفق الصادر والتكامل : $\left(\rho \vec{V}\right)_{\text{الداخل}} - \left(\rho \vec{V}\right)_{\text{الخارج}}$ هو تغير الكثافة في واحدة الزمن. لدينا من جهة المتطابقة التالية، أياً كانت أبعاد الفضاء وأياً كان العدد السلمي a والمتجهة $\vec{b}$،

$$\vec{\nabla} \cdot \left(a\vec{b}\right) = \vec{\nabla} a \cdot \vec{b} + a \vec{\nabla} \cdot \vec{b}$$

ومن جهة أخرى، تبين معادلة الحركة (2.1) وتعريف متجهة السرعة $\vec{V}$ أن

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{V} \equiv \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial}{\partial q^i}\frac{\partial q^i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial p_i}\frac{\partial p_i}{\partial t} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial^2 H}{\partial q^i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q^i} = 0 \qquad (2.9)'$$

لأن كل حد يساوي الصفر في هذا المجموع.

ملاحظة :

تشتمل الحالات السائلة بالإضافة إلى الغازات التي سندرسها الموائع أيضاً المختلفة عن الغازات كونها غير قابلة للانضغاط أي أن تغير الحجم النسبي $\frac{\Delta\tau' - \Delta\tau}{\Delta\tau}$ والمساوي لـ $\vec{\nabla} \cdot \vec{V}$ حيث $\vec{V}$ متجهة السرعة في الفضاء العادي معدوم. وهكذا فإن $\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0$ يميز الموائع غير القابلة للانضغاط : نستطيع والحال هذه تشبية نقاط فضاء الطور الممثلة للمجموعة الإحصائية بمائع يسيل فيه.

تأخذ معادلة الاتصالية نظراً للمتطابقة ولـ '(2.9) الشكل التالي

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \rho = 0 \qquad (2.9)''$$

إن

$$\vec{V} \cdot \vec{\nabla} \rho = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial q^i}{\partial t}\frac{\partial \rho}{\partial q^i} + \frac{\partial p_i}{\partial t}\frac{\partial \rho}{\partial p_i}$$

وبأخذ معادلات الحركة (2.1) بعين الاعتبار

$$\vec{V} \cdot \vec{\nabla} \rho = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial \rho}{\partial q^i} - \frac{\partial H}{\partial q^i}\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right)$$

---

[4] انظر الملحق 1.

ولدينا أخيراً حسب تعريف المشتق الكلي (I.6.(3.8)). $\{H, \rho\}$ والطرف الثاني تعريفاً هو لامتي بواسون بالنسبة للزمن لأي دالة تابعة لـ (p, q, t) ((I.6.(3.7))

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{H, \rho\} = 0 \qquad (2.10)$$

إن العلاقة (2.10) هي مبرهنة ليوفيل في الميكانيك الإحصائي : إن دالة التوزع الإحصائي ثابتة على كل مسارات الحالات المتاحة.

لكن ρ المنحفظة تابعة لمتغيرات فضاء الطور p_i و q^i التابعة للزمن وقد تتوقف مباشرة على الزمن $\frac{\partial\rho}{\partial t} \neq 0$. يعني انحفاظها أن تبعيتها لهذه المتغيرات هو تبعية لمقادير منحفظة (ثابتة) معبرٍ عنها بـ (q^i, p_i). سمينا هذه المقادير المنحفظة تكاملات أولية (I.6§2). هذا من جهة، ومن جهة أخرى فإن الحالات المتاحة مستقلة عن بعضها تعريفاً واحتمال وقوع حالتين مستقلتين هو جداء الاحتمالين كما رأينا: ρ دالة بجداءات الاحتمال و $Ln\rho$ دالة جمعية بالتكاملات الأولية. بينا في دروس الميكانيك أن التكاملات الأولية – المقادير المنحفظة – ذات المحتوى الفيزيائي العميق هي تلك المعبرة عن خواص الزمان والمكان التي أسست لدراسة الميكانيك : تجانس الزمان الذي ينتج عنه انحفاظ طاقة النظمة المعزولة، E، تجانس الفضاء الذي ينتج عنه انحفاظ اندفاعها الخطي، $\vec{P}$، وتناحيه الذي ينتج عنه انحفاظ عزمها الزاوي $\vec{M}$. أضف إلى ذلك أن هذه المقادير السبعة جمعية (طاقة نظمتين معزولتين تساوي مجموع الطاقتين، الخ). يمكننا والحال هذه التعبير عن $Ln\rho$ كدالة خطية بهذه المقادير ونكتب

$$Ln\rho = \alpha + \beta E + \vec{\gamma}\vec{P} + \vec{\delta}\vec{M} \qquad (2.11)$$

حيث الأمثال (α، β، $\vec{\gamma}$، $\vec{\delta}$) ثوابت. أضيفت الثابتة α هنا لكي تتيح لنا تنظيم الاحتمال للواحد '(2.8). أما الثوابت الأخرى فذات طابع إحصائي بحت تعبر عن الخواص الجماعية للنظمة الميكانيكية. نستخلص من (2.11) أن التكاملات الأولية الجمعية : الطاقة والاندفاع الخطي والعزم الزاوي تحدد لنا تماماً الخواص الإحصائية للنظمة المعزولة أي مجمل القيم الوسطية للمقادير الفيزيائية المجهرية وبالتالي الجهرية وتجعلنا نستغني عن المعطيات الضرورية للتوصيف الميكانيكي، عن الشروط البدائية التي لا حصر لها والتي يستحيل معرفتها.

لنلاحظ أخيراً أنه من الممكن تصور نظمة محاور في الفضاء الفيزيائي مرتبطة بالنظمات الميكانيكية المكونة للمجموعة الإحصائية؛ تنعدم المتجهتان $\vec{P}$ و $\vec{M}$ بالنسبة لهذه المحاور بحيث تأخذ العلاقة (2.11) شكلاً مختصراً لا يبقى فيه إلا الطاقة التي تلعب الدور الرئيسي في الميكانيك الإحصائي

$$Ln\rho = \alpha + \beta E \qquad (2.12)$$

4.2- الفرضيات الأساسية

نريد الآن إقامة الميكانيك الإحصائي على عدد من المبادئ، على غرار ما فعلناه في الميكانيك التقليدي والنسبوي وما نفعله في كل النظريات الفيزيائية الأخرى، لا نبرهنها (وإنما نكتفي بتبريرها) ونتحقق من صحتها في التحقق من النتائج النظرية والتجريبية المترتبة عليها.

تعريف 7 :
نقول عن نظمة ميكانيكية معزولة إنها في حالة التوازن الإحصائي عندما تأخذ المقادير الفيزيائية الجهرية (ذات الطابع الإحصائي) قيماً تساوي بدقة كبيرة قيمها الوسطية.
تنص الفرضيات الأساسية المعزوة إلى بولتزمان Boltzmann، مؤسس الميكانيك الإحصائي مع ماكسويل Maxwell وغيرهما، وإن لم يكن قد صاغها على هذا النحو، على ما يلي :

الفرضية الأولى :
تساوي تحاص Equipartition الاحتمالات أو تساوي التجزئة.
عندما تكون نظمة ميكانيكية في حالة التوازن فإن احتمال وجودها في إحدى حالاتها المتاحة يساوي تماماً احتمال وجودها في أي حالة أخرى من هذه الحالات المتاحة : تتساوى احتمالات الحالات المتاحة فيما بينها. لكل منها نفس الحصة من الاحتمال.
وبعبارة أخرى لا تتغير دالة التوزع الإحصائي – كثافة الاحتمال – المعرفة في (2.8) من نقطة إلى أخرى في الحجم Γ الحاوي على المجموعة الإحصائية.
لا تختلف هذه الفرضية في شيء عن الفرضية التي وضعناها عندما عرفنا الاحتمال بنسبة عدد الحالات المواتية إلى عدد الحالات الممكنة متساوية الاحتمال. إنها فرضية قبلية (a priori) بمعنى أننا لا نعلم مسبقاً شيئاً عن صحتها ولكننا اعتبرنا تساوي احتمال ظهور أحد وجوه النرد الستة عند رميه مع احتمال ظهور الوجوه الأخرى أمراً طبيعياً عندما يكون النرد متجانساً لا غش فيه وعندما لا يكون لدى الرامي أي استراتيجية في الحركة تمكنه من ترجيح ظهور أحد الوجوه على الوجوه الأخرى : يجب خض النرد في كأس كما يجب خلط أوراق اللعب أكبر عدد من المرات، الخ. كل ما يمكننا فعله هو رمي النرد عدداً كبيراً من المرات N. ورصد تواتر ظهور أحد الوجوه لنجد أنه يتناهى إلى $\frac{1}{6}$ عندما يتناهى N إلى اللانهاية.

لننظر إلى النتائج المترتبة على هذه الفرضية. يعني عدم تغير ρ من نقطة إلى أخرى في فضاء الطور أن $\vec{\nabla}\rho = 0$ وهذا يكافئ حسب "(2.9)" $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$: لا تتوقف كثافة الاحتمال مباشرة على الزمن ونقول عندئذ إن التيار مستقر. وهكذا فإن استقرار التيار شرط لازم للتوازن ولكننا لا نستطيع القول إنه كاف: يمكن للنظمة أن تكون في حال توازن غير متسقر.

ولكن ماذا عن النظمة المعزولة عندما لا تكون في حال التوازن ؟ هل ستبتعد المقادير الفيزيائية الجهرية أكثر فأكثر عن قيمها الوسطية أو أنها ستعود إليها ؟

لنعد إلى مثال السبينات الأربعة الذي أعطيناه في §2.2. لنفرض أن طاقة النظمة المعزولة هي 2μB. إنها في إحدى الحالات الأربع المتاحة التي رقمناها 12-15. وهي حالات متساوية الاحتمال حسب الفرضية الأولى (أو بصورة أعم إنها في مجموعة جزئية من مجموعة الحالات المتاحة). لنفرض إنها في الحالة 12 : سبين الإلكترون الأول نحو الأعلى والسبينات الثلاثة الأخرى نحو الأسفل.

لنلاحظ عابرين أن احتمال اتجاه السبين نحو الأعلى هو $\frac{1}{4}$ نظراً لتفاعله مع السبينات الأخرى وليس $\frac{1}{2}$ عندما يكون الإلكترون وحده؛ ما من شيء يمنع النظمة من الانتقال من مجموعة جزئية تحتلها إلى مجموعة الحالات المتاحة كلها، ما من شيء يمنع نظمة الإلكترونات الأربعة من الانتقال من الحالة الجزئية 12 إلى أي من الحالات الثلاث الباقية ما دامت لا تخل بمبدأ انحفاظ الطاقة، $E = 2\mu B$، ولا بأي من القيود التي قد تخضع النظمة لها. ما من شيء في قوانين الميكانيك (الكمومي في مثالنا) ينبأ بتفضيل مجموعة جزئية من الحالات المتاحة على مجموعة جزئية أخرى وهكذا فإنه من غير المتوقع أن تبقى النظمة ضمن المجموعة الجزئية ولا تنتقل إلى بقية المجموعة مع مرور الزمن، أن تبقى السبينات الأربع في الحالة 12 (والاحتمال 1) يقيناً وألا تنتقل بمرور الزمن إلى الحالات الثلاث الباقية.

سنضع إذاً كفرضية :

الفرضية الثانية :

عندما نترك مجموعة من النظمات في حالة معينة فإنها ستتوزع بمرور الزمن عشوائياً على مختلف الحالات المتاحة إلى أن تصل إلى حال التوازن : تساوي احتمال وجود النظمة في أي حالة من الحالات المتاحة مع الحالات المتاحة الأخرى.

مثال :

لنفرض أننا حصرنا الغاز في النصف الأيمن من أسطوانة بوضع حائل بين النصفين أي أننا حصرنا الغاز في مجموعة إحصائية جزئية هي نصف المجموعة الإحصائية المتاحة، نصف حجم الأسطوانة. سينتشر الغاز حالما نزيح الحائل في كل الحجم نتيجة تصادم جزيئاته مع جدران الوعاء وفيما بينها،

ليصل إلى حال التوازن حين تتوزع كثافة الجزيئات بشكل منتظم في كل أنحاء الوعاء. عندما تصبح كل الأسطوانة متاحة فإن احتمال وجود جزيء من الغاز في النصف الأول منها هو $\frac{1}{2}$ واحتمال وجود الـ N جزيئاً المكونة للغاز في هذا النصف هو $\frac{1}{2^N}$ وهو احتمال يكاد يكون مساوياً للصفر نظراً لكبر العدد N، عدد آفوغادرو. وهكذا فإن النظمة تنتقل من احتلال المجموعة الجزئية (نصف الحجم) إلى احتلال المجموعة الإحصائية الكلية وتصل على هذا النحو إلى حال التوازن.

إلا أننا لم نقل شيئاً عن الزمن الذي يستغرقه هذا الانتقال للوصول إلى حال التوازن. قد يستغرق هذا الزمن المسمى زمن الارتخاء Relaxation برهة تقل عن ميكروثانية (10^{-6} ثانية) وقد يمتد لسنوات عديدة. يتوقف الأمر على معرفة طبيعة التفاعلات بين الجسيمات وعلى المعدل الزمني للانتقال بين الحالات المتاحة للنظمة. حساب هذا المعدل صعب ومعقد. المهم في هذا السياق هو توجه النظمة بشكل طبيعي نحو وضع التوازن الذي ستبقى فيه ما لم يخرجها تدخل خارجي عنه وستبقى القيم الوسطية للمقادير الفيزيائية الجهرية ثابتة.

نحسب القيمة الوسطية لأي دالة في فضاء الطور بالعلاقة التالية

$$\langle f \rangle = \int_{\Gamma} f(p, q, t)\, \rho(p, q, t)\, dp dq \qquad (2.13)$$

ولكننا في واقع الأمر لا نقيس القيمة الوسطية انطلاقاً من هذه العلاقة وإنما بتتبع سيلان المائع غير القابل للانضغاط الممثل للمجموعة الإحصائية. وهو سيلان بالغ التعقيد يمر عدداً كبيراً من المرات في الحجم Γ. لنفرض أننا نراقب مسار نظمة ما خلال مدة طويلة T ولتكن Δt الفترة الزمنية التي يقضيها المسار في الحجم Γ. يمكننا أن نعرف احتمال وجودها في الحجم Γ على غرار تعريفنا للاحتمال بقولنا إنه نسبه عدد الحالات المواتية إلى عدد الحالات الممكنة ونكتب الاحتمال الزماني

$$w = \lim_{T\to\infty} \frac{\Delta t}{T} \qquad (2.14)$$

وهو كثافة احتمال عندما يتناهى Δt إلى مقدار تفاضلي dt متناه في الصغر. نعرف القيمة الوسطية للدالة $f(p, q, t)$ بـ

$$\langle f \rangle = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t)\, dt \qquad (2.13)'$$

هل يمكن مقارنة هاتين القيمتين الوسطيتين وهل يمكن القول بتساويهما ؟ يمكن البرهان على هذا التساوي في حالات معينة ولكننا سنقبل ذلك كفرضية.

<u>الفرضية الثالثة (الإركودية) Ergodique</u> :

إن القيمتين الوسطيتين (2.13) و '(2.13) متساويتان.

يعني هذا القبول أن سيلان المائع، ومسار النظمة أحد خطوط هذا السيلان، يملأ كلياً الحجم Γ وهي الفرضية الإركودية القوية أو على الأقل أن مسار النظمة يمر أقرب ما يمكن من هذا الحجم وهي الفرضية الإركودية الضعيفة التي نكتفي بها.

وتعني الكلمة اليونانية مدار الطاقة لأن سيلان المائع هو في الواقع سيلان الهاميلتوني (دالة الطاقة).

5.2- المجموعة الإحصائية الميكروقانونية

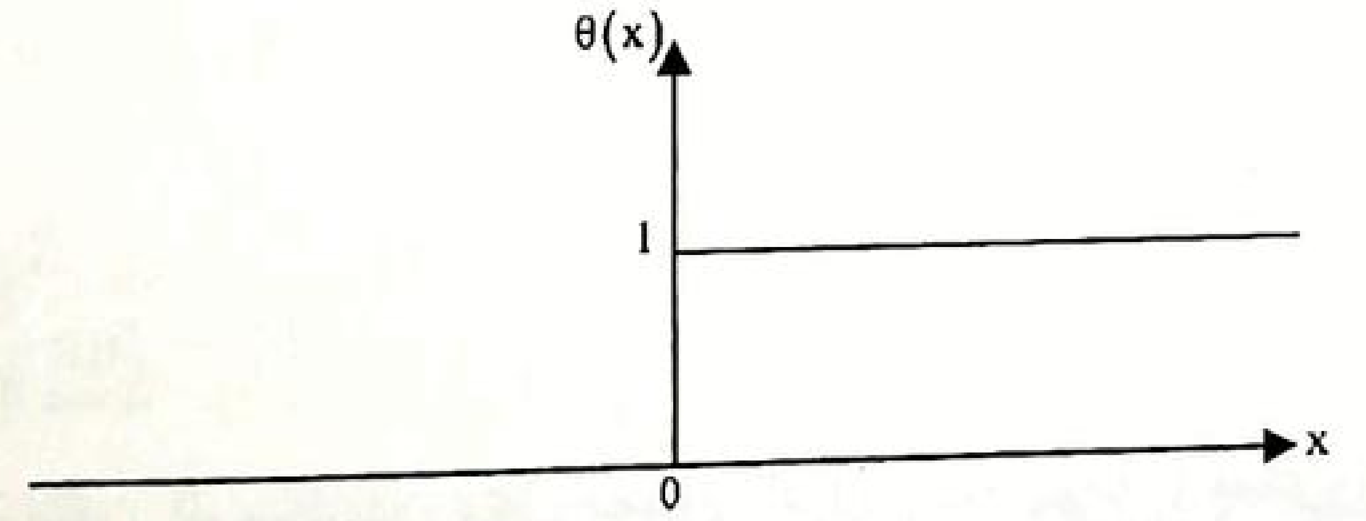
لنعد إلى العلاقة (2.11) بشكلها المبسط (2.12). إن أبسط تعبير لها هو عندما لا تتوقف ρ مباشرة على الزمن وثابتة $= \rho$ أي أن E ثابتة أيضاً والمجموعة الإحصائية مؤلفة من نظمات معزولة. عندما نعرف علاقة في الفضاء الإقليدي العادي بين الإحداثيات الثلاث (x, y, z) من الشكل $f(x, y, z)$ أو $z = f(x, y)$ فإننا نكون قد عرفنا سطحاً في هذا الفضاء : خفضنا عدد المتغيرات المستقلة من 3 إلى 2. وكذلك الأمر في فضاء الطور أيضاً، فإن العلاقة بين المتغيرات p_i و q^i التي تحدد قيمة الطاقة تتيح لنا التعبير عن أحد هذه المتغيرات بدليل المتغيرات الـ $2n - 1$ الباقية ونقول إننا عرفنا فوق سطح في هذا الفضاء Hypersurface. لتكن E_0 قيمة الطاقة الثابتة التي تعين فوق السطح و $\rho = 0$ خارجه. أي أن للمتغير العشوائي توزع احتمال متمركز في نقطة واحدة

$$P(E = E_0) = 1$$

يطلق على هذا التوزع اسم التوزع السببي أو الواحدي. لدينا حسب (1.12)

$$P(E \le E_0) = \int_{-\infty}^{E_0} \rho(E)\, dE = \theta(E - E_0) \qquad (2.14)$$

حيث θ هي دالة الطفرة (القفز) لهفيسايد المعرفة على النحو التالي، الشكل.9



الشكل.9

$$\theta(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \text{ من اجل} \\ 1 & x \ge 0 \text{ من اجل} \end{cases}$$

وهي الدالة الأصلية لـ ρ كما ترينا العلاقة (2.14) وبالتالي فإن ρ هي "دالة" ديراك

$$\rho(E) = C\delta(E - E_0) \qquad (2.15)$$

الدالة المساوية للصفر من أجل كل قيم $E \neq E_0$ واللامتناهية في الكبر من أجل $E = E_0$ وتكاملها

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(E - E_0)\, dE = 1$$

أي أنها منظمة للواحد وتعرف توزع احتمال. ليس لهذا التعريف الصوري للدالة معنى إلا إذا ارتبط تكاملها بدالات منتظمة إلى أقصى حد – قابلة للاشتقاق قدر ما نريد من المرات[5].

يجب أن يمر منحني النظمة في فضاء الطور، أو اختصاراً منحني الطور، أقرب ما يمكن من نقاط فوق السطح المعرف بـ $E = E_0$ كي نتمكن من مطابقة القيمة الوسطية الزمنية مع القيمة الوسطية المكانية وفق الفرضية الإركودية الضعيفة.

ملاحظة :

عندما ننظر للمجموعة الإحصائية الميكروقانونية في نظمة محاور لا على التعيين فإن $E = E_0$ و $\vec{P} = \vec{P}_0$ (الاندفاع الخطي ثابت) وكذلك العزم الزاوي $\vec{M} = \vec{M}_0$. ينخفض عدد المتغيرات المستقلة في فضاء الطور من $2n$ إلى $2n - 7$. لدينا سبع نقاط ثابتة $E = E_0$ ، $\vec{P} = \vec{P}_0$ ، $\vec{M} = \vec{M}_0$ والمتغير العشوائي يساوي الصفر ماعدا من أجل هذه القيم ويساوي عندئذ الواحد أي أن الدالة ρ هي دالة تعرف بدالة ديراك التالية

$$\rho = C\, \delta(E - E_0)\, \delta(\vec{P} - \vec{P}_0)\, \delta(\vec{M} - \vec{M}_0) \qquad (2.16)$$

3. تفاعلات النظمات الجهرية

1.3– التفاعل الحراري

رأينا أننا نحدد الشروط التي توجد فيها النظمة الميكانيكية عندما نعالجها من وجهة نظر جهرية بعدد من الوسطاء نسميها الوسطاء الخارجية وأعطينا كمثل عليها الحقل الكهربائي $\vec{E}$ أو المغنطيسي $\vec{B}$ ؛ وكذلك الحجم V ذلك أن حواجز الوعاء الحاوي على جزيئات الغاز تشكل حاجز كمون $(U = \infty)$ لا يمكن تجاوزه. تدخل هذه الوسطاء في معادلة حركة النظمة، في الهاميلتوني أي في معادلة الطاقة $E(\lambda_1, \lambda_2 \ldots \lambda_i)$. وعندما تكون النظمة معزولة فإن ثابت $= E$.

سننظر في ما يلي إلى نظمة ميكانيكية معزولة A^* مؤلفة من نظمتين جزئيتين A و A' متفاعلتين :

$$A^* = A + A'$$

طاقتها $E^* = E + E' =$ ثابــت

---

[5] انظر الملحق 2.

تعريف 8 :

نقول عن تفاعل بين A و A' إنه تفاعل حراري بحت عندما لا تتغير الوسطاء الخارجية للنظمة A^* لتكن ΔE^*، ΔE، $\Delta E'$ التغيرات الطارئة على طاقة النظمة الكلية A^* والنظمتين الجزئيتين A و A' نتيجة هذا التفاعل. لدينا، نظراً لكون النظمة الكلية معزولة :

$$0 = \Delta\langle E^*\rangle = \Delta\langle E\rangle + \Delta\langle E'\rangle \qquad (3.1)$$

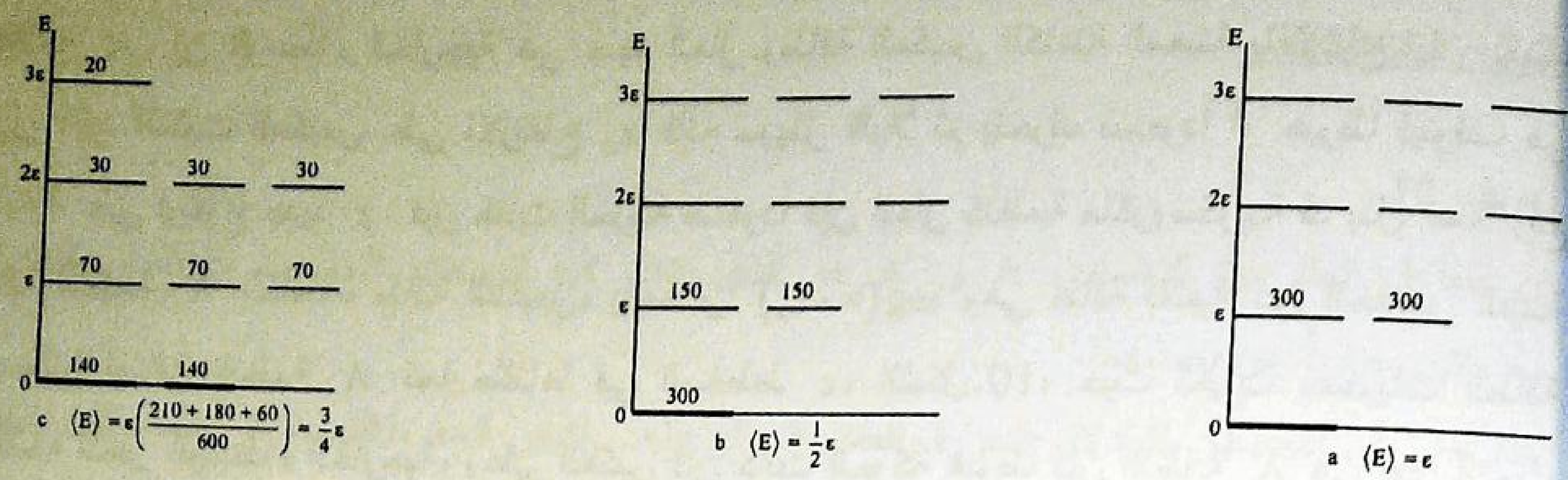
نطلق على تغير القيمة الوسطية لطاقة النظمة في هذه الحالة اسم كمية الحرارة ونكتب العلاقة السابقة على الشكل

$$0 = Q + Q' \qquad (3.2)$$

المعبر عن انحفاظ الطاقة : إذا فقدت النظمة A كمية من الحرارة $Q < 0$ فإن النظمة A' اكتسبت نفس الكمية $Q' > 0$: $Q = -Q'$.

إن أبسط مثال على هذا التفاعل هو وضع A في جوار A' : وضع إناء من الماء الساخن في غرفة عادية A' : $Q < 0$. يعني هذا الجوار أن A و A' متفاعلان تفاعلاً ضعيفاً، طاقته أضعف من أن تغير الوسطاء الخارجية، أضعف من أن تغير المجموع E و E' التابع للوسطاء ولكنها كافية لتحقيق التبادل الحراري، لتغيير القيمة الوسطية لطاقة النظمة الجزئية A على سبيل المثال أو بتعبير آخر لتغيير قيمة الطاقة في بعض النظمات المكونة للمجموعة الإحصائية الممثلة لهذه النظمة الجزئية A التي تفقد جزءاً من طاقتها الوسطية على شكل حرارة. سنرى لاحقاً أن فقدان النظمة A لجزء من طاقتها هو في واقع الأمر فقدان الجسيمات المكونة لها جزءاً من طاقتها الحركية الانسحابية عندما تصطدم بجسيمات النظمة المجاورة A' : هذا هو حال جزيئات الماء الساخن في الوعاء التي تفقد جزءاً من طاقتها عند اصطدامها بجزيئات الهواء مباشرة أو بجدار الوعاء فترتد عنه وينقل الجدار الطاقة التي فقدها جزيء الماء إلى محيط الغرفة A'. كما سنرى انتقال الطاقة الاهتزازية للجسيمات أولاً بأول من طرف قضيب معدني ساخن (النظمة الجزئية A) إلى بقية القضيب (النظمة الجزئية A')، وأخيراً انتقال الطاقة من A إلى A' عندما لا تكون A' في جوار A بل بعيدة عنها. وهذا هو حال الإشعاع الذي تصدره النظمة A (الشمس) على شكل فوتونات تصل إلى النظمة A' (الأرض) (ليست النظمة الكلية $A + A'$ جملة معزولة في هذه الحالة). أياً كان شكل انتقال الطاقة في هذه الأمثلة فإنه لا يغير الوسطاء الخارجية. إن عدم تغير الوسطاء الخارجية يعني أن مستويات الطاقة المتاحة تبقى دون تغيير.

لنعط مثالاً عددياً على ذلك : ليكن عدد المجموعة الإحصائية الممثلة للنظمة الجزئية A 600. ولتكن لهذه النظمة تسع حالات متاحة تتراوح قيم طاقتها بين حد أدنى 0 و 3ε. يمثل الانتقال من المخطط a إلى المخطط b، الشكل.10، فقدان A لجزء من طاقتها على شكل انتقال من مستو إلى آخر.



الشكل.10

2.3- التفاعل الميكانيكي

نقول عن نظمة لا تتفاعل حرارياً مع أي من النظمات الأخرى إنها معزولة حرارياً. يكفي لمنع التبادل الحراري بين نظمتين إبعادهما بقدر كاف إحداهما عن الأخرى : لا يقع تماس بين مكوناتهما وبالتالي لا يقع تبادل الطاقة الحركية – الانسحابية والاهتزازية – بينهما ولا تصل الفوتونات التي تصدرها A مثلاً إلى A' لأن جسيمات المحيط الفاصل بينهما قد امتصتها. يكفي كذلك عزل النظمة A حرارياً عن محيطها بتحويطها بأغلفة كاظمة Adiabatic تمنع انتقال الطاقة الحرارية منها وإليها. هذا هو حال المسعر على سبيل المثال. ولكن كيف نتحقق من عدم انتقال الطاقة، من كون الغلاف كاظماً ؟ ننظر إلى النظمة المعزولة $A^* = A + A'$ المكونة من نظمتين، A و A' يفصلها جدار فإذا كانت كل نظمة من هاتين النظمتين في حال التوازن الحراري في البداية وثبتت الوسطاء الخارجية فبقيت كلاهما في حال التوازن الحراري بشكل مستديم فالجدار كاظم والنظمتان معزولتان حرارياً عن بعضهما. هذا التحقق نظري لأننا لم نقس بعد التوازن الحراري.

يمكن لهاتين النظمتين أن تتفاعلا وذلك بالتأثير على الوسطاء الخارجية، بتغيير بعضها. ونعرف التفاعل عندئذ بالقول

تعريف 9 :

إن التفاعل بين A و A' المعزولتين حرارياً عن بعضهما ميكانيكي بحت عندما تتغير الوسطاء الخارجية لأحدهما على الآخر.
: تتبادل النظمتان الطاقة بالعمل الماكروسكوبي، الجهري، لأحدهما على الآخر.

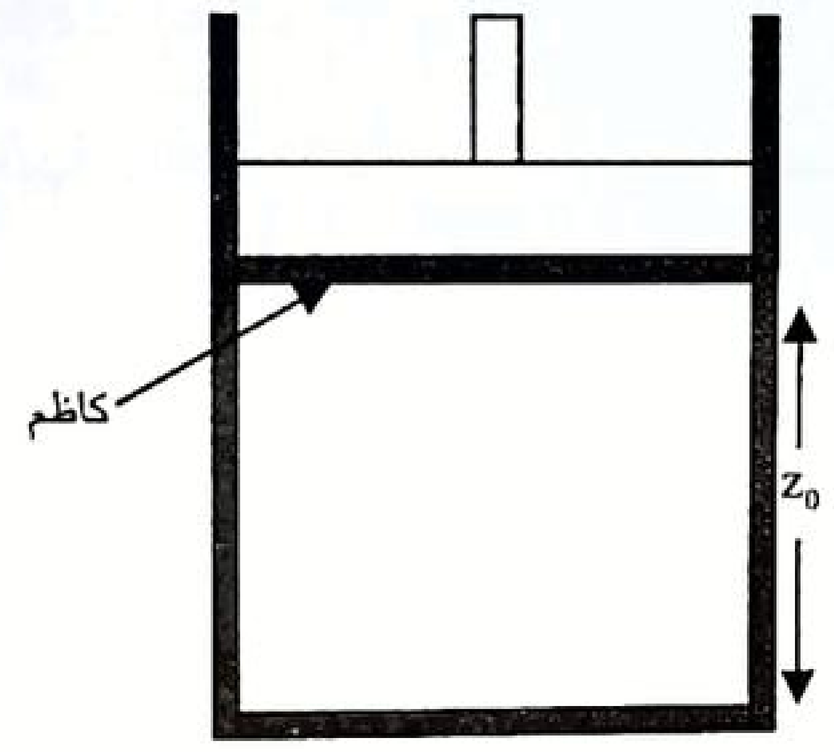
مثال :

ليكن لدينا غاز في أسطوانة عمودية يحدها مكبس معزول حرارياً عن الغاز وزنه mg ومثبت على علو z_0 من قاع الأسطوانة، الشكل.11. سننظر إلى الغاز كنظمة جزئية A وإلى المكبس والأرض معاً

كنظمة A'. إن الوسطاء الخارجية هي حجم الغاز وطاقة المكبس الكامنة المعينة بالارتفاع z_0. عندما نزيل القيد المثبت للمكبس على الارتفاع z_0 فإنه سيهتز قليلاً ثم يتحرك صعوداً أو هبوطاً ليتوقف في النهاية على ارتفاع جديد z. فإن كانت الحركة صعوداً فإن الغاز كنظمة ماكروسكوبية قد بذل عملاً رفع طاقة النظمة A' الكامنة، طاقة المكبس، بالمقدار $mg(z-z_0)$ وهي طاقة ناتجة عن انخفاض القيمة الوسطية لطاقة النظمة A كما مثلناها في المخطط c، الشكل.10، حيث تغيرت مستويات الطاقة المتاحة لتغير الوسطاء الخارجية، وعلى العكس فإن كانت الحركة هبوطاً فإن النظمة A' هي التي أنتجت العمل فانخفضت الطاقة الكامنة $z - z_0 < 0$ وارتفعت قيمة الطاقة الوسطية للغاز منتقلة من الحالة c في المخطط إلى الحالة a. وفي كل الأحوال فإن العمل السالب لـ A في حالة الصعود يساوي بالقيمة المطلقة العمل الموجب لـ A' : $mg(z-z_0) > 0$. نرمز لهذين العملين على الترتيب بـ W و W' ونكتب

$$W + W' = 0 \qquad (3.3)$$

$$W = -W'$$



الشكل.11

تتغير الطاقة الوسطية للنظمة A بتغير الطاقة الحركية للجسيمات المكونة لها زيادة أو نقصاناً حسبما يتحرك المكبس هبوطاً – هو الذي يعمل ضاغطاً على الغاز، مكسباً طاقة للجسيمات – أو صعوداً – الجسيمات تعمل وتفقد جزءاً من طاقتها.

إن العمل الماكروسكوبي (الجهري) مرتبط بتغير الوسطاء الخارجية مما يجعل حسابه سهلاً. إنه في مثلنا تغير حجم النظمة A بتغير ارتفاع المكبس عن قاع الأسطوانة $|W| = mg|z-z_0|$. يمكننا في مثال آخر أخذ نظمة A' مؤلفة من بطارية وكذا مقاومة كهربائية موضوعة في الأسطوانة، عمل الوسيط الخارجي هنا هو جداء القوة المحركة الكهربائية (الكمون) v' للبطارية بالشحنة q المارة عبر الدارة. يمكن كذلك أن يكون العمل الخارجي هو سقوط جسم بسرعة ثابتة خارج الأسطوانة محركاً بواسطة جملة من البكرات عنفة في داخل السائل A، الخ.

3.3- التفاعل العام

تعريف 10 :

إن التفاعل العام بين النظمتين A و A' هو الذي تتغير فيه الوسطاء الخارجية ولا تكون النظمتان معزولتين حرارياً عن بعضهما.

هذا يعني أن النظمتين تتبادلان الحرارة والعمل في آن واحد وتتغير قيمة طاقتيهما الوسطية ولكن الطاقة الكلية لـ $A^* = A + A'$ تبقى ثابتة أي أن

$$Q + W + Q' + W' = 0 \quad (3.4)$$

و

$$\langle \Delta E \rangle = Q + W \quad (3.5)$$

$$\langle \Delta E' \rangle = -\langle \Delta E \rangle$$

إن Q هي تغير قيمة الطاقة الوسطية لـ A التي لا تتوقف على تغيرات الوسطاء الخارجية و W على العكس ناتج عن هذه التغيرات : إن جزءاً من تغير الطاقة ذو منشأ حراري (Thermal) والجزء الآخر ذو منشأ ميكانيكي (ديناميكي) ولذا أطلق على العلم الذي يُعنى بهذه التفاعلات اسم الترموديناميك.

مثال :

عندما لا يكون المكبس معزولاً حرارياً فإن الغاز A يتبادل الحرارة فقط مع المحيط A' عندما يكون المكبس مثبتاً ويتغير نتيجة ذلك ضغط الغاز أي القوة الوسطية التي يمارسها على المكبس ويتبادل العمل عندما يستطيع المكبس التحرك صعوداً أو هبوطاً مغيراً بذلك ضغط الغاز وحجمه إضافة إلى تبادل الحرارة.

نكتب المعادلة (3.5) من أجل تغيرات متناهية في الصغر على الشكل

$$d\langle E \rangle = dQ + dW \quad (3.6)$$

إن القيمة الوسطية هي تعريفاً $\langle E \rangle = \sum_n p_n E_n$ حيث E_n طاقة الحالة المتاحة و p_n احتمال تحققها.

لدينا

$$d\langle E \rangle = \sum_n (dp_n E_n + p_n dE_n) \quad (3.7)$$

نلاحظ أن الحدود الأولى في الطرف الثاني تبقي القيم E_n دون تغيير وبالتالي فالوسطاء الخارجية ثابتة والتفاعل تفاعل حراري بحت

$$dQ = \sum_n dp_n E_n \quad (3.8)$$

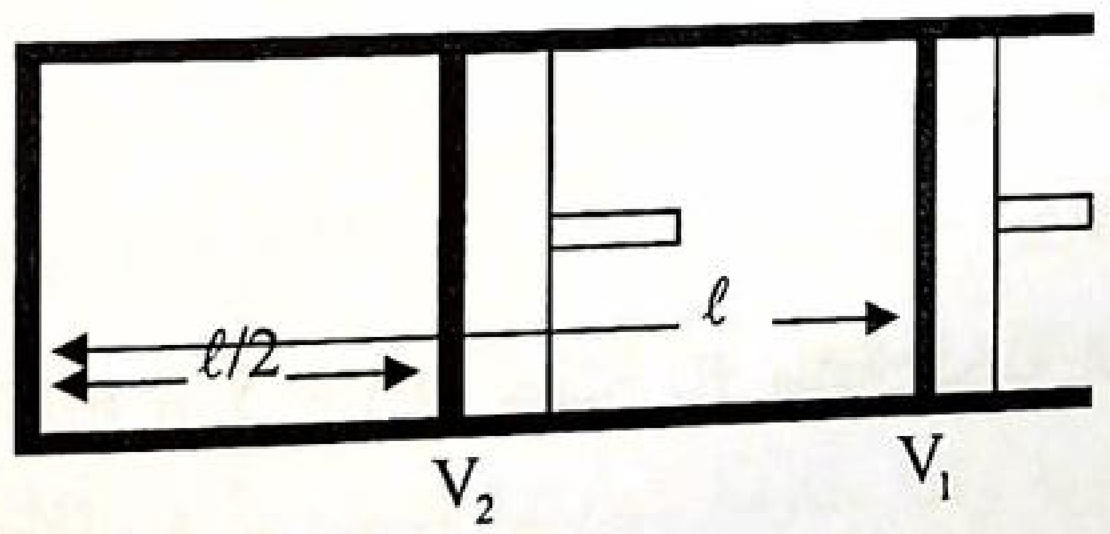
يقابل تغيرات الاحتمال وحدها؛ وهذا ما عبرنا عنه بالانتقال من الوضع a إلى الوضع b في المخطط الإيضاحي.

أما الحدود الثانية فتقابل تغير الطاقة الناتجة عن تغير الوسطاء الخارجية وحدها مع بقاء الاحتمالات ثابتة وبالتالي فالتفاعل تفاعل ميكانيكي بحت

$$dW = \sum_n p_n dE_n \qquad (3.9)$$

وهذا ما عبرنا عنه بالانتقال من الوضع a إلى الوضع c في المخطط الإيضاحي حيث احتلت نظمات المجموعة الإحصائية حالات طاقة متاحة جديدة.

سننظر الآن إلى تفاعلات أقرب ما تكون إلى تفاعلات مثالية هي السيرورات (أو التحولات) شبه السكونية Quasi-Static processes المتميزة ببطئها الشديد بحيث تبقى النظمة الجزئية A أقرب ما تكون من حال التوازن الترموديناميكي. لكن مفهوم البطء مفهوم نسبي علينا تحديده بالنسبة إلى الزمن اللازم للعودة إلى حال التوازن، إلى زمن الارتخاء، كما سميناه. فالسيرورة البطيئة هي تلك التي تستغرق زمناً طويلاً بالنسبة لزمن الارتخاء، زمناً يمكن للنظمة خلاله العودة مئات المرات على سبيل المثال إلى حال التوازن بحيث يمكن اعتبارها قريبة قدر ما نريد من حال التوازن طيلة مدة السيرورة. لنأخذ كمثال أسطوانة غاز يحدها مكبس موضوعة على شكل أفقي، الشكل.12، كي لا ندخل الأرض والتثاقل في النظمة 'A، ولنفرض أننا حركنا المكبس بسرعة كبيرة ضاغطين الغاز إلى نصف حجمه وأن الزمن اللازم لإنجاز هذه الحركة هو 10^{-1} ثانية. لم يعد الغاز في حال التوازن الحراري : لم تعد الحالات المتاحة متساوية الاحتمال، لم تعد مختلف قيم السرعة متساوية الاحتمال وتقع دوامات تبعد السائل عن وضع التجانس ولكن ما تلبث أن تحدث حالة جديدة من التوازن الترموديناميكي خلال فترة، $\tau = 10^{-3}$ ثانيـــة، هي زمن الارتخاء وهو زمن أقصر بمئة مرة من الزمن اللازم لإنجاز السيرورة : ضغط السائل إلى نصف حجمه، والسيرورة شبه سكونية.



الشكل.12

إن تغير طاقة النظمة الوسطية نتيجة تغير الوسطاء الخارجية هو

$$d\langle E\rangle = \sum_{j=1}^{i} \left\langle \frac{\partial E}{\partial \lambda_j} \right\rangle d\lambda_j \qquad (3.10)$$

والعمل الذي بذلته النظمة هو تعريفاً

$$dw = -d\langle E\rangle = \sum_j \langle F_j \rangle \, d\lambda_j \qquad (3.10)'$$

حيث سمينا F_j القوة العامة المرافقة للوسيط λ_j

$$\langle F_j \rangle = -\left\langle \frac{\partial E}{\partial \lambda_j} \right\rangle \qquad (3.10)''$$

لقد استطعنا كتابة هذه العلاقات لأن تغير الوسطاء الخارجية بطيء (بالنسبة لزمن الارتخاء) والمشتق $\frac{\partial E_n}{\partial \lambda_j}$ معرف جيداً من أجل كل الحالات المتاحة للنظمة، أي أن قيمة القوة العامة المرافقة للوسيط λ_j معرفة جيداً وبالتالي القيمة الوسطية المعطاة بـ "(3.10). لنأخذ كمثال هام لسيرورة شبه سكونية حالة اقتصار الوسطاء الخارجية على الحجم وحده نسمي القوة العامة المرافقة لهذا الوسيط ضغطاً، P

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} \qquad (3.11)$$

والقيمة الوسطية لهذه القوة العامة معرفة جيداً في الحالة شبه السكونية حسب "(3.10) :

$$\langle P \rangle = -\frac{\langle \partial E \rangle}{\partial V} \qquad (3.11)'$$

والعمل الذي بذلته النظمة هو حسب '(3.10)

$$dw = \langle P \rangle dV \qquad (3.12)$$

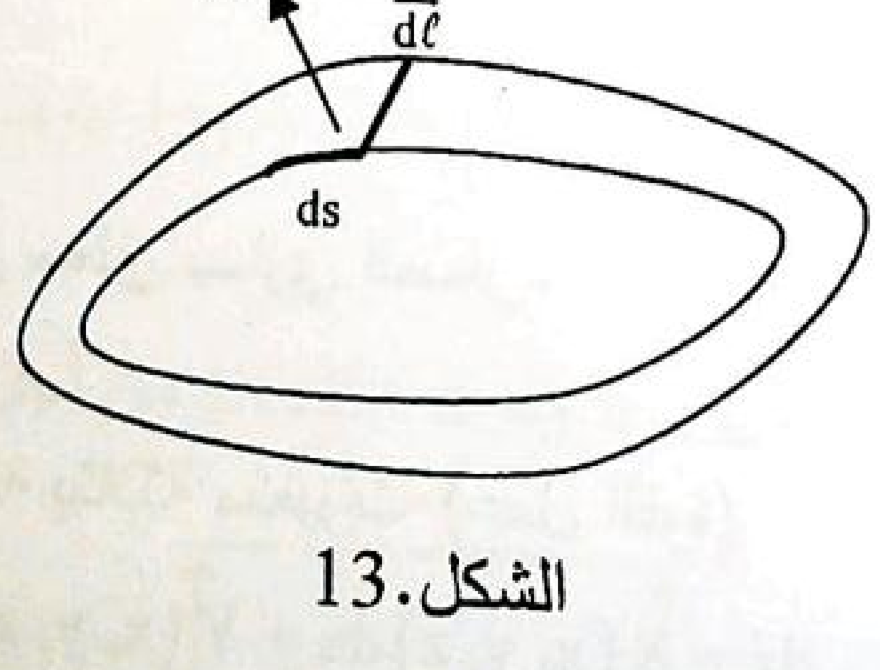
إن dV في حالة الأسطوانة هو سطح المكبس ونرمز له بـ $\vec{S}$، المتجهة العمودية على السطح، مضروباً بالانتقال $\vec{d\ell}$؛ نكتب عمل النظمة على شكل قوة مضروبة بالانتقال

$$dw = \langle P \rangle \vec{S}\, \vec{d\ell} \qquad (3.12)'$$

وهكذا فالضغط الوسطي هو القوة المطبقة عمودياً على واحدة السطوح.

وفي الحالة العامة عندما لا يكون السطح معرفاً كما في حال المكبس، عندما يتمدد حجم لا على التعيين ببطء، الشكل.13، فإن العمل من أجل عنصر الحجم $\vec{ds}\,\vec{d\ell}$ متناه في الصغر من الدرجة الثانية

$$d^2w = \langle P \rangle \vec{ds}\, \vec{d\ell}$$



الشكل.13

حيث $\vec{ds}$ في اتجاه العمودي على السطح

$$= \langle P \rangle ds\cos\theta d\ell$$

$$= \langle P \rangle d^2V$$

و

$$dw = \int_V \langle P \rangle d^2V = \langle P \rangle dV$$

4.3- التفاضل التام

لتكن لدينا الصيغة التالية بمتغيرين (x, y)

$$X(x, y)dx + Y(x, y)dy \tag{1}$$

لا تعني هذه الكتابة بالضرورة وجود دالة Z بمتغيرين (x, y)، هي دالة أصلية للصيغة (1) أي وجود التفاضل

$$dZ = Z(x + dx, y + dy) - Z(x, y) = X(x, y)dx + Y(x, y)dy$$

إن وجود هذه الدالة الأصلية يعني أن

$$X(x, y) = \frac{\partial Z}{\partial x}$$

$$Y(x, y) = \frac{\partial Z}{\partial y}$$

وبالتالي، عندما نأخذ المشتق الثاني لهاتين العلاقتين، الأولى بالنسبة لـ y والثانية بالنسبة لـ x، أن

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x} \equiv \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} \equiv \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} \tag{2}$$

إن هذه العلاقة هي الشرط اللازم والكافي لكي يكون dZ تفاضلاً تاماً (كاملاً) بمعنى أنه تفاضل حقيقي لدالة أصلية Z؛ وتكامل dZ على منحن ما في الفضاء (x, y) هو الفرق بين قيمتي الدالة الأصلية على نقطتين من هذا المنحني

$$\int_{x_1,y_1}^{x_2,y_2} X(x, y)dx + Y(x, y)dy = \int_{x_1,y_1}^{x_2,y_2} dZ = Z(x_2, y_2) - Z(x_1, y_1) \tag{3}$$

لا يتوقف التكامل إلا على فرق قيمتي الدالة الأصلية Z في النقطة النهائية (x_2, y_2) والبدائية (x_1, y_1) وهو بالتالي مستقل عن المنحني، عن الطريق المسلوك للانتقال بين هاتين النقطتين، ومنه عندما تتطابق النقطتان

$$\oint dZ = 0 \tag{4}$$

إن تكامل التفاضل التام على منحن مغلق يساوي الصفر.

رأينا في كتاب الميكانيك حالة صيغة بثلاثة متغيرات (عمل القوة)

$$\vec{F} \cdot d\vec{r} = X(x, y, z)dx + Y(x, y, z)dy + Z(x, y, z)dz \tag{5}$$

ووجدنا أنه في حال اشتقاق القوة من كمون :

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}U \quad \text{أو} \quad X = -\frac{\partial U}{\partial x}, Y = -\frac{\partial U}{\partial y}, Z = -\frac{\partial U}{\partial z}$$

أي في حال كون (5) صيغة تامة فإن الطاقة الكلية منحفظة.

إن الصيغتين (1) و (5) حالتان خاصتان بمتغيرين أو ثلاثة متغيرات نعممهما على الشكل التالي. نقول إن لدينا 1− صيغة عندما نكتب بـ s متغير مثلاً $x^1, \dots x^s$

$$\omega = \sum_{i=1}^{s} \omega_i dx^i$$

ونقول عن تفاضلها، إن وجد، إنه 2− صيغة، ونكتبه على الشكل

$$d\omega = \sum_{i,j}^{s} \frac{\partial \omega_i}{\partial x^j} dx^j \times dx^i$$

حيث عينا اتجاهاً لحساب السطوح $dx^j \times dx^i = -dx^i \times dx^j$. يأخذ $d\omega$ الشكل

$$d\omega = \sum_{j<i} \left(\frac{\partial \omega_i}{\partial x^j} - \frac{\partial \omega_j}{\partial x^i} \right) dx^j \times dx^i$$

إن الشرط اللازم والكافي لكي تكون الـ 1− صيغة تامة (ونقول هنا مضبوطة Exact) هو أن تكون $d\omega = 0$، وهي العلاقة التي تعمم (2) ونقول عندئذ تعريفاً إن $d\omega$ مغلقة. وهكذا فإن الـ 1− صيغة المضبوطة ω تكافئ الـ 2− صيغة المغلقة $d\omega = 0$. يمكن تعميم هذه النتيجة إلى الـ n- صيغة التي تكتب على عناصر حجم بـ n بعداً $dx^1 \times dx^2 \dots \times dx^n$ ونقول عن الـ n صيغة ω إنها مضبوطة إذا كتبت على الشكل $\omega = d\chi$ حيث χ $n - 1$ صيغة ونقول عنها إنها مغلقة إذا كانت $d\omega = 0$. تثبت مبرهنة لبوانكاريه تكافؤ هذين المنطوقين بصورة عامة.

لنعد إلى حالة المتغيرين ولننظر إلى الصيغة التالية

$$dZ = \alpha dx + \beta \frac{x}{y} dy = \alpha dx + \beta x d(\mathrm{Ln} y) \qquad (6)$$

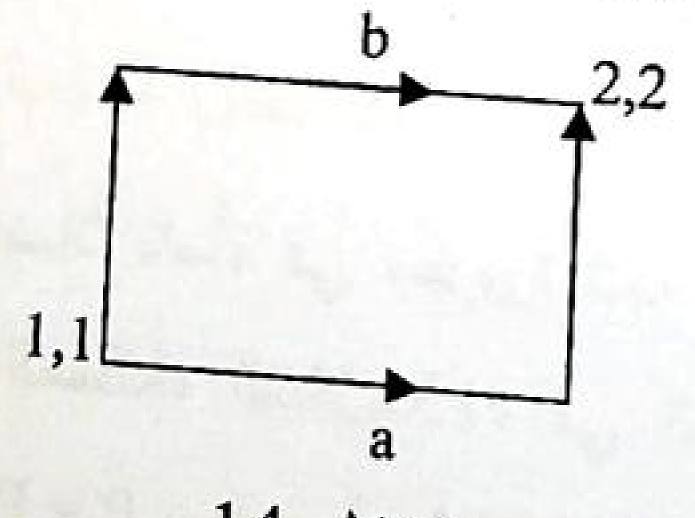
α، β ثابتتان.

ليست هذه الصيغة مضبوطة (تفاضلاً تاماً) لأن $X = \alpha$ و $Y = \beta \frac{x}{y}$ لا تحققان (2)

$$\frac{\beta}{y} = \frac{\partial Y}{\partial x} \neq \frac{\partial X}{\partial y} = 0$$

وتكاملها بين النقطتين $(x_1, y_1) = (1, 1)$ و $(x_2, y_2) = (2, 2)$ يتوقف على الطريق الواصل بين هاتين النقطتين

إنه يساوي لـ $\alpha + 2\beta \mathrm{Ln}2$ من أجل الطريق a ولـ $\alpha + \beta \mathrm{Ln}2$ من أجل الطريق، الشكل.14.



الشكل.14

كثيراً ما يكتب dZ في (6) عندما لا يكون تفاضلاً تاماً على الشكل δZ أو $đZ$ أو على أي شكل آخر لتمييزه عن التفاضل التام حيث يحتفظ بالرمز d. ولكننا لن نلجأ إلى رموز مختلفة لأننا سنحدد في كل مرة إن كانت الصيغة مضبوطة أم لا.

لنعد إلى التغيرات المتناهية في الصغر التي كتبناها في (3.6)

$$d\langle E\rangle = dQ + dw$$

إن الطاقة الوسطية تابعة للحالة المكروسكوبية وبالتالي فإن قيمتيها في الحالة البدائية والنهائية محددتان تماماً وبالتالي فإن التكامل بين هاتين الحالتين

$$\int_i^f d\langle E\rangle = \langle E\rangle_f - \langle E\rangle_i \qquad (3.13)$$

أما dw، عمل القوى العامة المعرف بـ '(3.10) و $d\langle E\rangle$ صيغة مضبوطة، تفاضل تام. $dw = \sum_j \langle F_j\rangle d\lambda_j$ فإنه يميز سيرورة الانتقال، تغيرات الوسطاء الخارجية أثناء الانتقال، أي طريق الانتقال من الحالة البدائية إلى الحالة النهائية. يمكننا حساب العمل الكلي بين الحالتين بأن نكتب

$$w_{if} = \int_i^f dw \qquad (3.14)$$

ولكننا لا نستطيع كتابته كفرق بين قيمة العمل في الحالة النهائية (لا معنى لهذه الكلمة) وقيمته في الحالة البدائية خلافاً لما فعلناه في (3.13). إن العمل المتناهي في الصغر ليس تفاضلاً تاماً و(3.14) تشير إلى أن العمل الكلي هو مجموع الأعمال البدائية المتناهية في الصغر. يصح الأمر نفسه على تبادل الحرارة، dQ ليس تفاضلاً تاماً لذا نجد (3.6) مكتوبة لدى كثير من المؤلفين على الشكل

$$d\langle E\rangle = đQ + đw \qquad (3.6)'$$

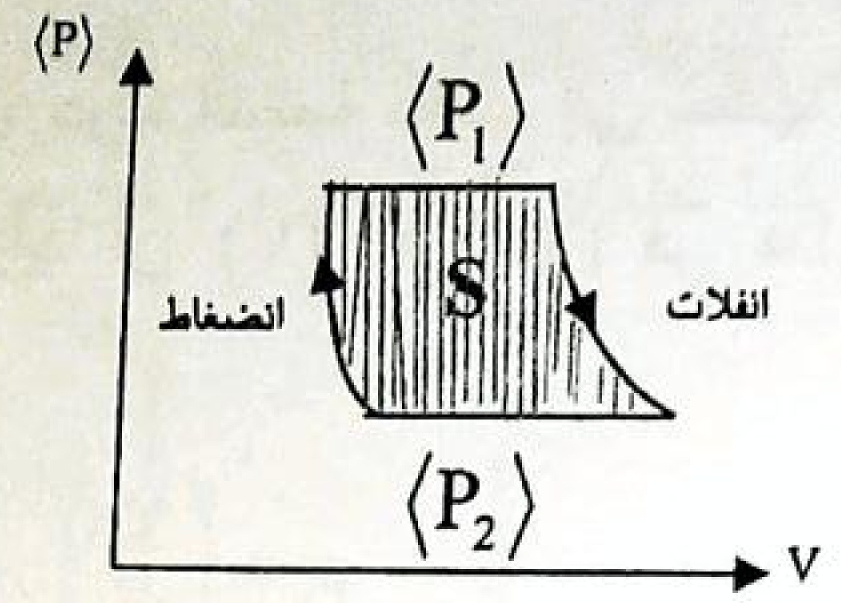
يصبح العمل $đw$ تفاضلاً تاماً عندما يكون التفاعل ميكانيكياً بحتاً، والحرارة تفاضلاً تاماً عندما يكون التفاعل حرارياً بحتاً

$$d\langle E\rangle = dw$$
$$d\langle E\rangle = dQ$$

لنعط كمثال على عدم كون dw تفاضلاً تاماً، في سيرورة شبه سكونية، طريقاً مغلقاً، دارة، لا يحقق العمل فيها العلاقة (4). إنها الدارة الممثلة، الشكل.15، في الفضاء ذي بعدين V، $\langle P\rangle$، الحجم والضغط. يمثل الخط الأفقي العلوي $P = P_1$ وضع أسطوانة بخار في جوار منبع حراري فيتمدد ويمثل الخط الأفقي السفلي $P = P_2$ وضع الأسطوانة في محيط أبرد (المحيط الجوي أو مكثف ما) فيتقلص

الحجم. يمثل المنخنيان الهابط والصاعد مرحلتي الانفلات expansion والانضغاط. لدينا من العلاقة

$$w = \oint dw = \oint PdV = S \neq 0 \quad (3.12)$$



الشكل.15

4. الأنتروبية

1.4- السيرورات اللاعكوسة Irreversible

ليكن لدينا نظمة ميكانيكية A تقع طاقتها في المجال $(E + \delta E)$، وليكن Γ عدد الحالات المتاحة لهذه النظمة، إن احتمال وجودها موزع بالتساوي بين هذه الحالات عندما تكون النظمة في حال التوازن الترموديناميكي حسب الفرضية *1*. يجب أن تتواءم هذه الحالات مع الوسطاء الخارجية λ_i كما رأينا. يجب أيضاً أن تتواءم مع القيود المفروضة على النظمة μ_i التي لا تنطبق بالضرورة على الوسطاء الخارجية؛ مع الصلات التي تحد من حركة النظمة الماكروسكوبية، التي تنقص من عدد درجات حريتها الماكروسكوبية؛ أو مع تعيين قيمة محددة لطاقة النظمة؛ أو مع وضع حاجز يمنع الحركة بين نصفي أسطوانة الغاز في المثال الذي أعطيناه؛ أو مع عازل حراري يمنع تبادل الطاقة الحرارية بين النظمة وجوارها، الخ. إن رفع قيد من القيود يزيد من عدد الحالات المتاحة : أن يحتل الغاز كل الحجم بدلاً عن نصفه. أن تقبل النظمة التبادل الحراري : تبقى طاقة النظمة المعزولة الكلية A^*، $A^* = A + A'$ ثابتة ولكن A و A' تتبادلان الطاقة ويرتفع عدد الحالات المتاحة لـ A. ليكن Γ_i عدد الحالات المتاحة قبل رفع القيد و Γ_f عددها بعد رفعه و $\Gamma_f \geq \Gamma_i$، لا تحتل النظمة فور رفع القيد إلا قسماً من الحالات المتاحة الجديدة باحتمال

$$p_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_f} \quad (4.1)$$

وهكذا فالحالات المتاحة ليست متساوية الاحتمال والنظمة ليست في حال التوازن. ولكنها ستتجه نحو التوازن حسب الفرضية 2 ويصبح احتمال وقوع النظمة في إحدى حالاتها المتاحة

$$p = \frac{1}{\Gamma_f}$$

إلا أنه يمكننا التساؤل عن احتمال عودة النظمة تلقائياً إلى حالتها البدائية، إلى احتلال النصف الأيمن من الأسطوانة رغم رفع الحاجز. رأينا أن $\Gamma(E) = \Gamma(V)$ في هذا المثال وأن $\Gamma(V) = V^N$ حيث N بحدود عدد آفوغادرو وبالتالي

$$p_i = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^N = \left(\frac{1}{2}\right)^N \simeq 10^{-2.10^{23}} \qquad (4.2)$$

وهو احتمال لامتناه في الصغر. نقول عن سيرورة إنها غير عكوسة عندما تستحيل العودة[6] إلى الحالة البدائية للمجموعة الإحصائية تلقائياً أو بمجرد إعادة القيود، إعادة العازل الحراري بين النظمة وجوارها مثلاً. أما إذا كان عدد الحالات المتاحة النهائي مساوياً أو قريباً جداً من عدد الحالات المتاحة البدائي $\Gamma_f = \Gamma_i$ فإن $p_i = 1$ ونظمات المجموعة الإحصائية موزعة بالتساوي على الحالات المتاحة والنظمة في حال التوازن وستبقى في هذا الحال ونقول عندئذ عن السيرورة إنها عكوسة. إنها حالة مثالية يمكننا تمثلها بمكبس يفصل بين الغاز في الأسطوانة (النظمة A) والمحيط الخارجي A'، يقع على ارتفاع معين، z_0، عن قاع الأسطوانة بدون حركة، لا لأنه قد ثبت وإنما لوقوع التوازن بين النظمتين A و A'. إن إضافة كتلة صغيرة على المكبس تجعله ينخفض بمقدار صغير جداً δz عن وضعه البدائي وببطء شديد نتصور معه بقاء عدد الحالات المتاحة ثابتاً نتيجة هذا الانتقال $\Gamma_i \simeq \Gamma_f$ وعدم خروج النظمة الكلية $A^* = A + A'$ عن حال التوازن بحيث يتيح رفع القيد، إزالة الكتلة الصغيرة، عودة المكبس إلى وضعه البدائي : إن التحولات العكوسة ليست سوى سلسلة من التغيرات اللامتناهية في الصغر لحال التوازن يتيح رفع القيود العودة بنفس الطريقة إلى الحال البدائي.

إن عدد الحالات المتاحة تابع للقيود، لنركز انتباهنا على أحدها μ_j، الحجم مثلاً أو بشكل أكثر تحديداً إحداثية الحاجز الفاصل بين جزئي الأسطوانة، $\Gamma = \Gamma(\mu_j)$ والاحتمال متناسب مع هذا العدد $P(\mu_j) \propto \Gamma(\mu_j)$. لتكن μ_j^i و μ_j^f قيمتي المقدار الذي يحدد الحاجز في الحالة البدائية والحالة النهائية؛

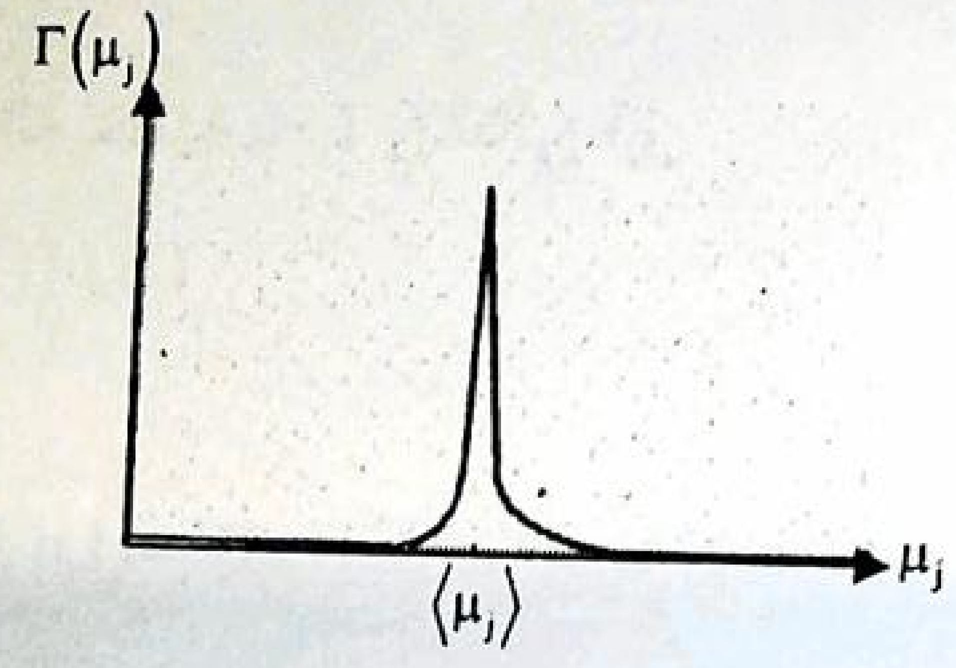
---

[6] نقصد باستحالة العودة أن احتمال وقوعها اللامتناهي في الصغر يتحقق إذا ما كررنا التجربة عدداً لامتناه في الكبر من المرات : أن نأخذ صورة لتوزع الغاز في الأسطوانة كل 10^{-1} ثانية وننتظر مدة بعمر الكون فسنجد من بين هذه الصور صورة يحتل الغاز فيها الوضع البدائي (النصف الأيمن من الأسطوانة). هذا هو محتوى مبرهنة بوارنكاريه – زيرميلو Poincaré-Zermelo : إن الحجم $\Gamma(E)$ الذي تحتله الحالات المتاحة لنظمة معزولة منته في فضاء الطور ويحده فوق السطح ثابت = E. ليكن $\gamma \subset \Gamma$ حجماً صغيراً تمثل نقاطه عدداً من الحالات المتاحة، وحجم النقاط التي تغادره مستقل عن الزمن حسب مبرهنة ليوفيل. ليكن γ' الحجم الذي تحتله النقاط التي غادرت γ في واحدة الزمن ولم تعد إليه، $T\gamma'$ هي حجم السائل في الزمن T (كمية السائل في فضاء الطور – سائل الطور). ولما كان السائل غير قابل للانضغاط كما رأينا فإن $T\gamma' < \Gamma - \gamma < \Gamma$ وبما أن Γ منته فإن $0 \leftarrow \gamma'$ عندما $\infty \leftarrow T$ لكي تتحقق المتراجحة وبالتالي لا توجد حالات متاحة يستحيل عودتها إلى الحالة البدائية.

إنهما في مثلنا V_i و V_f و $\Gamma(V) = V^N$ وهكذا فعلاقة بين عددي الحالات المتاحة في مثلنا، عندما يقع الحاجز في منتصف الأسطوانة هي

$$\Gamma(\mu_j^f) = 2^N \Gamma(\mu_j^i) \quad (4.3)$$

أي أن الدالة $P(\mu_j) \propto \Gamma(\mu_j)$ تتغير بسرعة كبيرة جداً نحو قيمة عظمى حادة تبلغها من أجل $\mu_j = \langle \mu_j \rangle$ (وهي الحالة الأكثر احتمالاً كما نعلم)، الشكل.16، $\langle \mu_j \rangle$ هو حجم الغاز في حالة التوازن.



الشكل.16

2.4- تعرف الأنتروبية

عرفنا $\Gamma(E)$ أنه عدد الحالات المتاحة للنظمة A في مجال الطاقة المنتهي $(E, E + \Delta E)$ وكتبناه على الشكل

$$\Gamma = \frac{d\phi}{dE}\Delta E \quad (2.3)$$

نعرف الأنتروبية في هذه الحالة بأنها $Ln\Gamma$ ونرمز لها بـ S

$$S = Ln\Gamma \quad (4.4)$$

إن S في هذا التعريف ليست ذات أبعاد. كما أنها لا تنطبق إلا على حالة عدد عدود من الحالات المتاحة، أو بتعبير آخر لا تنطبق إلا على الإحصاء الكمومي الذي سندرسه في المجلد الخامس. علينا إذاً أن نعبر عنها في نطاق الميكانيك الإحصائي التقليدي. إن ما يقابل العدد Γ في فضاء الطور هو كثافة الاحتمال في فضاء الطور مضروبة بعنصر الحجم $\Delta q \Delta p = \Gamma$ $(\Delta q_1, ..., \Delta q_n \Delta p_1 ... \Delta p_n)$. لنكتب عنصر حجم متناه في الصغر في هذا الفضاء $\rho(p, q)dqdp$ كتابع للطاقة على الشكل

$$\rho(p, q)dpdq = \rho(E)\frac{d\phi}{dE}dE$$

وهو تعريفاً احتمال الطاقة العنصري، المنظم للواحد

$$= p(E)dE$$

وبمكاملة الطرفين الأخيرين وملاحظة أن الدالتين p و ρ تأخذان قيمتهما العظمى من أجل $E = \langle E \rangle$ وأنهما صغيرتان جداً فيما عدا هذه القيمة نجد، آخذين (2.3) بعين الاعتبار،

$$\int \rho(p,q)\,dpdq = \rho(\langle E\rangle)\Gamma = \int p(E)\,dE = p(\langle E\rangle)\Delta E = 1$$

وهكذا، بمقارنة الحدين الثاني والأخير في هذه العلاقات، فإن ما يقابل Γ في (2.3) هو

$$\Gamma = \frac{1}{\rho(\langle E\rangle)} \qquad (4.5)$$

ويأخذ تعريف الأنتروبية في الميكانيك الإحصائي التقليدي – الوحيد الذي يعنينا هنا – الشكل

$$S = -Ln\,\rho(\langle E\rangle)$$

ترينا العلاقة (2.12) أن $Ln\rho$ دالة خطية بـ E وبالتالي فإن

$$Ln\,\rho(\langle E\rangle) = \langle Ln\,\rho(E)\rangle \qquad (4.5)'$$

وهكذا فالأنتروبية هي

$$S = -\langle Ln\,\rho(E)\rangle = Ln\,\Delta p\Delta q \qquad (4.6)$$

<u>ملاحظات هامة :</u>

1– إن ما يقابل كثافة عدد الحالات المتاحة $\Gamma = \frac{d\phi}{dE}dE$ في فضاء الطور هو الحجم العنصري $dpdq$. إن لـ $dp_i \cdot dq^i$ من أجل كل درجة حرية أبعاد فعل $[M][L]^2[T]^{-1}$ الأمر واضح عندما تكون هذه المقادير هي الإحداثيات الديكارتية والاندفاعات المقابلة لها ولكنه صحيح أيضاً في حال الإحداثيات والاندفاعات العامة التي عرفناها على الشكل $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^i}$ حيث L اللاغرانجي وأبعاده أبعاد طاقة ومنه

$$[\dot{q}]^{-1} = \left[\frac{q}{T}\right]^{-1} \quad ; \quad [p][q] = [M][L]^2[T]^{-2}\left[\frac{q}{T}\right]^{-1}[q]$$

هذا يعني أن للأنتروبية المعرفة بـ (4.6) أبعاد لوغارتيم فعل خلافاً لتلك المعرفة بـ (4.4) التي لا أبعاد لها. ينتج عن ذلك أننا عندما نغير وحدات الفعل بضربها بمقدار a فإن الحجم $\Delta p\Delta q$ في فضاء الطور سيضرب بـ a^{-n} حيث n عدد درجات الحرية وتتحول الأنتروبية (4.6) من S إلى S'

$$S = Ln\Delta p\Delta q \;\rightarrow\; S' = Ln\,a^{-n}\Delta p\Delta q = S - nLna \qquad (4.7)$$

إن S في الترموديناميك التقليدي معرفة مقاس حد اعتباطي؛ وهكذا فإننا لا نقيس الأنتروبية وإنما فروق الأنتروبية. يذكرنا هذا الأمر بتعريف الطاقة في الميكانيك التقليدي حيث أخذنا مبدأ الطاقة الكامنة سطح الأرض في بعض الحالات واللانهاية في حالات أخرى. رأينا أن النسبية الخاصة وضعت حداً لهذه الاعتباطية بأن عينت طاقة الصفر mC^2 وسنرى بالتفصيل أن الإحصاء الكمومي يخلص من هذه الاعتباطية ويعطي قيمة محددة للأنتروبية في كل الأحوال الكمومية الصرفة (كما في (4.4)) أو في الحالات الكمومية شبه التقليدية حيث تتحول درجة الحرية من نقطة في فضاء الطور التقليدي إلى خلية أبعادها أبعاد ثابتة بلانك (وهي فعل).

2- لابد لنا حتى يكون لمحاكتنا السابقة معنى، أي لتغير طاقة النظمة A ضمن مجال الطاقة $(E, E+\Delta E)$ من النظر إليها ضمن نظمة أخرى A' تتفاعل معها والنظر إلى النظمتين معاً كنظمة معزولة

$$A^* = A' + A$$

كثيراً ما ننظر إلى النظمة A' كنظمة أكبر بكثير من النظمة A، أي أن عدد درجات حريتها أكبر بكثير من عدد درجات حرية النظمة A. ونقول عندئذ إن A' هي محّم (مستودع حراري) نهمل تغيرات طاقته $\Delta E' = (E^* - \Delta E)$ أمام تغيرات طاقة A. كما يمكن الاستغناء عن المحم، عن المحيط الخارجي الكبير والاكتفاء بالجملة المعزولة A وتقسيمها إلى عدد كبير جداً من النظمات الجزئية الماكروسكوبية A_i ذات الطاقة E_i الواقعة في المجال $E_i, E_i + \Delta E_i$ والمتفاعلة تفاعلاً ضعيفاً فيما بينها بحيث يمكننا اعتبارها في حال التوازن الترموديناميكي وإجراء المحاكمة التي قمنا بها على مختلف النظمات الجزئية للوصول إلى الأنتروبية من أجل النظمة الجزئية i

$$S = \text{Ln}\,\Gamma_i = -\text{Ln}\langle \rho(E_i) \rangle$$

إن حجم فضاء الطور الذي تحتله النظمة A هو جداء الحجوم الجزئية

$$\Gamma = \prod_i \Gamma_i \qquad (4.8)$$

أو بتعبير آخر إن احتمال أن تكون طاقة النظمة A مساوية لـ E هو جداء احتمالات أخذ النظمات الجزئية الطاقات E_i $\left(\sum_i E_i = E\right)$؛ وهي احتمالات مستقلة عن بعضها

$$\rho(E) = \prod_i \rho_i(E_i) \qquad (4.8)'$$

وهكذا فإن الأنتروبية الكلية للنظمة A هي مجموع الأنتروبيات الجزئية

$$S = \text{Ln}\,\Gamma = \text{Ln}\prod_i \Gamma_i = \sum_i \text{Ln}\Gamma' = \sum_i S_i \qquad (4.9)$$

وهكذا فالأنتروبية جمعية : تكمن أهمية اللوغاريتم على وجه الخصوص بهذا التطبيق التشاكلي للجداء في الجمع : $f(x, y) = f(x) + f(y)$.

3- أخطرنا في بداية الفصل اننا سنلجأ إلى القيم المنفصلة التي تميز الميكانيك الكمومي وإن كانت لا تنطبق على الميكانيك التقليدي، لأنها أكثر تطابقاً مع الواقع لأن الميكانيك التقليدي ومعه الميكانيك الإحصائي التقليدي هو تقريب للميكانيك الكمومي والإحصاء الكمومي عندما ينظر إلى ثابتة بلانك h كمقدار مهمل $(h \simeq 0)$ هذا من جهة، ولأن الإيضاح والبرهان بعلاقات منتهية، بالجمع على عدد من القيم، أسهل بكثير في غالب الأحيان منه بعلاقات تكامل، أي بجمع على عدد غير عدود من جهة أخرى. يمكن للقارئ على سبيل المثال إعادة صياغة '(4.5) من هذا المنطلق. كما أننا سنستعمل الصياغتين (4.4) و (4.6) للأنتروبية على السواء ونتكلم عن عدد الحالات المتاحة عوضاً عن حجم الحالات المتاحة من آن لآخر.

3.4- خواص الأنتروبية

انتقلنا من المتغيرات q، p في فضاء الطور إلى المتغير $E(p,q)$ نظراً للدور المتميز الذي تلعبه الطاقة في الميكانيك الإحصائي وكتبنا كثافة الاحتمال على الشكل

$$dP = p(E)\,dE = \rho(E)\frac{d\phi}{dE}dE \tag{4.10}$$

لنطبق هذه العلاقة من أجل نظمة معزولة A طاقتها ثابتة $E = E_0$ مؤلفة من مجموعة من النظمات الجزئية الموجودة في حالة التوازن الترموديناميكي. إن العنصر التفاضلي $d\phi$ هو جداء العناصر التفاضلية للنظمات الجزئية الماكروسكوبية A_i ذات الطاقة E_i، $d\phi = \prod_i d\phi_i$ ونكتب (4.10) آخذين (2.15) بعين الاعتبار

$$dP = C\delta(E - E_0)\prod_i \frac{d\phi_i}{dE_i}dE_i \tag{4.11}$$

حيث $d\phi_i$ العنصر التفاضلي لـ $\phi_i(E_i)$ التي تحدد عدد الحالات المتاحة التي تقل طاقتها عن E_i ولكن $\frac{d\phi_i}{dE_i}$ تعريفاً هو $\frac{\Gamma_i}{\Delta E_i}$ ومنه

$$dP = C\delta(E - E_0)\prod_i \frac{\Gamma_i}{\Delta E_i}dE_i = C\delta(E - E_0)e^S\prod_i \frac{dE_i}{\Delta E_i} \tag{4.12}$$

حيث $e^S = e^{\sum_i S_i(E_i)}$

تتغير هذه الدالة الأسية تغيراً سريعاً جداً بتغيرات الطاقات E_i بحيث يمكن النظر إلى المقدار $\prod_i \frac{1}{\Delta E_i}$ كمقدار ثابت وتأخذ (4.12) الشكل

$$dP = C'\delta(E - E_0)e^S\prod_i dE_i = p(E_1, \dots E_i \dots)\prod_i dE_i \tag{4.13}$$

إنه احتمال وقوع كل النظمات الجزئية في مجال طاقة $(E_i + dE_i)$ بشرط أن يكون

$$\sum_i E_i = E_0$$

أشرنا منذ البداية وبينا رياضياً في التوزعات الإحصائية التي اعترضتنا أن القيم الأكثر احتمالاً هي القيم الوسطية. إنها القيم التي تعدم مشتق الاحتمال. لدينا من (4.13)

$$0 = \left.\frac{\partial P(E_1 \dots E_i \dots)}{\partial E_i}\right|_{E_i = \langle E_i\rangle} = C'\delta(E - E_0)\left.\frac{\partial S}{\partial E_i}\right|_{E_i = \langle E_i\rangle} e^S \tag{4.14}$$

ومنه

قضية 3 :

تبلغ الأنتروبية قيمة عظمى عندما تأخذ الطاقات الجزئية قيمها الوسطى أي عندما تكون النظمة في حال التوازن الإحصائي–الترموديناميكي التام. إنها الخاصة الأساسية للأنتروبية.

تبين هذه الخاصة أنه في حال وجود النظمة المعزولة في حال اللاتوازن فإن تغيراتها الجهرية مع الزمن ستقودها نحو هذا الحال لتبقيها فيه لأن S تابعة لـ E عبر تبعيتها لـ $\Gamma(E)$ وهي دالة رتيبة متزايدة بـ E وتصل إلى نهايتها العظمى من أجل $E = \langle E \rangle$ أي عند وصول النظمة إلى حالة التوازن. وهكذا فإن الخاصة الأساسية للأنتروبية تجعلنا في غنى عن الفرضية الثانية التي وضعناها.

قضية 4 :

تتميز التحولات اللاعكوسة بالفرق الكبير جداً بين قيمتي الأنتروبية في الحالة البدائية والحالة النهائية. رأينا أن ما يميز هذا التحول هو $\Gamma_f >>> \Gamma_i$ وبالتالي فإن $S_f >> S_i$. لدينا من (4.2)

$$S_f - S_i = Ln\Gamma_f - Ln\Gamma_i = NLn2$$

ولم يعد الفرق أسياً كما في حال Γ.

قضية 5 :

إن السيرورات شبه السكونية عكوسة (تقريباً).

إن طاقة النظمة تابعة للوسطاء الخارجية $\lambda_i(t)$ وبالتالي فإن S تابعة لـ $\lambda_i(t)$. لنفرض أن لدينا وسيطاً خارجياً واحداً. سننشر مشتق الأنتروبية بالنسبة للزمن S' (نشر تايلور) بالمتغير $\lambda' = \frac{d\lambda}{dt}$ الصغير تعريفاً في السيرورات البطيئة؛ لدينا

$$S'(\lambda') = S'(0) + \left.\frac{\partial S'}{\partial \lambda'}\right|_{\lambda'=0} \lambda' + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 S'}{\partial \lambda'^2}\right|_{\lambda'=0} \lambda'^2 + \dots$$

$\frac{d\lambda}{dt} = \lambda' = 0$ تعني أن الوسطاء الخارجية ثابتة والنظمة في حال التوازن، أي ثابـــت = S و $S'(0) = 0$.

أما تزايد S برتابة فيعني أن $S'(\lambda') > 0$ على الدوام؛ يجب إذاً أن ينعدم الحد بـ λ' الذي قد يكون موجباً أو سالباً بحيث لا يبقى في النشر إلا الحدود التي تبدأ بـ λ'^2 و $S'(\lambda')$ لامتناه في الصغر من الرتبة الثانية بـ λ' – نعبر عن ذلك اختصاراً بـ $S' = 0(\lambda'^2)$، و S ثابتة بهذا التقريب والسيرورة عكوسة.

لازمة :

إن السيرورات الكظومة عكوسة.

ذلك أن السيرورات الكظومة، المعزولة حرارياً، هي تعريفاً تلك التي تتفاعل فيها النظمات تفاعلاً ميكانيكياً بحتاً وطاقة النظمة تابعة للوسطاء الخارجية المتغيرة ببطء شديد، ينطبق على هذه السيرورات البرهان الذي أعطيناه أعلاه و ثابـــت = S.

لنكرر من جديد أن البطء مسألة نسبية نقصد به من وجهة النظر الإحصائية طول فترة تغير الوسطاء الخارجية بالنسبة إلى زمن الارتخاء، الفترة التي يقتضيها التوزع الإحصائي ليعود إلى الحالة الأكثر احتمالاً – تساوي توزع الاحتمال – حيث تأخذ المقادير الجهرية قيمها الوسطية. أعطينا مثال انضغاط حجم الغاز إلى

نصفه في فترة زمنية ثانيـــة $t = 10^{-1}$ وهي بطيئة أمام زمن الارتخاء ثانيـــة $\tau = 10^{-3}$ بحيث يمكن القول إن النظمة بقيت في حال التوازن خلال الانضغاط وأن الأنتروبية ثابتة. هذا من وجهة النظر المجهرية، إذ إن سرعة المكبس صغيرة أمام سرعة الصوت (سرعة الجسيمات الوسطية). يختلف الأمر اختلافاً جذرياً عندما لا نأخذ بعين الاعتبار خواص الجسيمات المكونة للنظمة وننظر إلى التحول الكظوم من وجهة نظر جهرية بحتة. إن 10^{-1} ثانية فترة زمنية قصيرة جداً نقول معها إن انضغاط الغاز إلى نصف حجمه في هذه البرهة سيرورة فجائية – سريعة جداً – لا تتيح الوقت أمام النظمة لتبادل الحرارة بين النظمة ومحيطها بين A و 'A ونُعرف السيرورة الكظومة بعدم تبادل الحرارة وحسب، لم تعد الأنتروبية ثابتة في هذا التعريف.

قضية 6 :

لا يمكن لنظمة جهرية معزولة A في حال التوازن الترموديناميكي إلا أن تتحرك حركة انسحابية منتظمة أو حركة دورانية منتظمة، بحيث يمكن النظر إليها عند اختيار نظمة محاور مرتبطة بها كأنها ساكنة : يتطابق التوازن الترموديناميكي مع التوازن الديناميكي.

لننظر في البداية إلى النظمة *A المؤلفة من النظمتين A و 'A

$$S^* = S + S' \quad ، \quad E^* = E + E' \quad ، \quad A^* = A + A'$$

ولنفرض أن النظمة *A معزولة؛ لدينا

$$0 = \frac{dS^*}{dE} = \frac{dS}{dE} + \frac{dS'}{dE'}\frac{dE'}{dE} = \frac{dS}{dE} - \frac{dS'}{dE'}$$

وهكذا فالتوازن الترموديناميكي هو عندما يكون

$$\frac{dS}{dE} = \frac{dS'}{dE'} \qquad (4.15)$$

نرمز لهذا المشتق الموجب بـ β ونقول إن التوازن الترموديناميكي بين A و 'A هو ثبات هذا المقدار : ثابـــت $= \beta = \beta'$. يمكننا تطبيق نفس المحاكمة على نظمة معزولة A مقسمة إلى عدد كبير من النظمات الجزئية الماكروسكوبية A_i ذات الطاقة E_i والأنتروبية S_i. لدينا

$$S(E) = \sum_i S_i(E_i)$$

و

$$\frac{dS(E)}{dE} = 0$$

نكتب العلاقة (4.15) من أجل النظمة الجزئية A_i على الشكل

$$\frac{dS_i}{dE_i} = \frac{d\sum_{j\neq i} S_j}{dE'} = \sum_{j\neq i}\frac{dS_j}{dE_j} = \sum_j \frac{dS_j}{dE_j} - \frac{dS_i}{dE_i}$$

لأن

$$E' = \sum_{j\neq i} E_j \quad و \quad \frac{dE_j}{dE'} = 1$$

كذلك

$$\frac{dS_j}{dE_j} = \sum_i \frac{dS_i}{dE_i} - \frac{dS_j}{dE_j}$$

وأخيراً
$$\left(\frac{dS_i}{dE_i} - \frac{dS_j}{dE_j}\right) = -\left(\frac{dS_i}{dE_i} - \frac{dS_j}{dE_j}\right) = 0$$

أي أن
$$\beta_i = \frac{dS_i}{dE_i} = \beta_j = \frac{dS_j}{dE_j} \qquad (4.15)'$$

أياً كانت النظمتان الجزئيتان A_i و A_j.

هذا من جهة، ومن جهة أخرى فإن تبعية S للطاقة لا تتوقف على جملة المحاور المختارة، ويمكن بالتالي اختيارها مرتبطة بالنظمة A بحيث يكون اندفاعها الخطي، وبالتالي طاقتها الحركية، معدوماً. أي أن تبعية S للطاقة هي تبعية لطاقتها الداخلية، نرمز لهذه الطاقة من أجل النظمة الجزئية A_i بـ ε_i ولدينا
$$\varepsilon_i = E_i - \frac{p_i^2}{2m_i} \qquad (4.16)$$

حيث p_i اندفاع مركز كتلة النظمة A_i و m_i كتلتها. وهكذا فإن الأنتروبية الكلية هي
$$S = \sum_i S_i(\varepsilon_i)$$

نريد حساب قيمتها العظمى، إلا أن المتغيرات ليست مستقلة عن بعضها فهي تخضع إلى مبدأي انحفاظ الاندفاع الخطي الكلي (التجانس المكاني) والعزم الزاوي الكلي (تناحي المكان) :
$$\sum_i \bar{p}_i - \text{ثابت} = 0 \quad , \quad \sum_i \bar{r}_i \times \bar{p}_i - \text{ثابت} = 0$$

نقول عندئذ إن القيمة العظمى التي نريد حسابها قيمة عظمى مرتبطة نحددها باستعمال مضاريب لاغرانج (L). لنذكر بالطريقة قبل متابعة البحث :

لننظر في الحالة العامة حيث توجد لدينا علاقة بين n متغيراً $x^1 \dots x^n$. نكتب هذه العلاقة على الشكل
$$f(x^1, \dots, x^n) = 0$$

ويأخذ تفاضل هذه العلاقة بالنسبة لكل المتغيرات نجد
$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial f}{\partial x^i} dx_i = 0 \qquad L_1$$

فإذا كانت المتغيرات مستقلة عن بعضها بعضاً فإن L_1 تعني أن كل مشتق جزئي $\frac{\partial f}{\partial x^i}$ يساوي الصفر، حسب تعريف الاستقلال.

أما إذا لم يكن الأمر كذلك، إذا ارتبطت المتغيرات ببعضها بـ m علاقة مثلاً، من الشكل
$$\phi_j(x^1 \dots x^n) = 0 \qquad j = n - m + 1, \dots n \qquad L_2$$

فمعنى ذلك أن عدد المتغيرات المستقلة أصبح $n - m$ متغيراً فقط : تسمح العلاقات L_2 بالحصول على الـ m متغيراً الباقية بدليل الـ $n - m$ الأولى التي فرضناها مستقلة. لتكن هذه المتغيرات المستقلة هي $x^1 \dots x^{n-m}$. نسمي العلاقات L_2 القيود أو الصلات.

نريد الآن كتابة دالة بالمتغيرات المستقلة وحدها حتى نستطيع استنتاج أن مشتقاتها الجزئية تساوي الصفر كما في L_1. نأخذ الدالة المساوية للصفر

$$f + \sum_{j=n-m+1}^{n} \lambda^j \phi_j = 0 \qquad L_3$$

حيث أدخلنا m عدداً اعتباطياً λ^j، تسمى مضروبات لاغراج ونكتب تفاضل هذه الدالة على الشكل

$$L_4 \quad \sum_{i=1}^{n-m}\left(\frac{\partial f}{\partial x^i} + \sum_{j=n-m+1}^{n} \lambda^j \frac{\partial \phi_j}{\partial x^i}\right)dx_i + \sum_{i=n-m+1}^{n}\left(\frac{\partial f}{\partial x^i} + \sum_{j=n-m+1}^{n} \frac{\lambda^j \partial \phi_j}{\partial x^i}\right)dx_i = 0$$

سنختار الآن الثوابت λ^j وعددها $n-m$ بحيث ينعدم كل قوس في المجموع الثاني، أي أننا سنفتش عن حل لجملة معادلات خطية $n-m$ بالمجاهيل λ^j :

$$\frac{\partial f}{\partial x^i} + \sum_{j=n-m+1}^{n} \frac{\lambda^j \partial \phi_j}{\partial x^i} = 0 \quad \text{من أجل} \quad i = n-m+1, n-m+2, \ldots n \qquad L_5$$

أما أقواس المجموع الأول فكلها مساوية للصفر عندئذ لأن المتغيرات x^i $(i = 1, .. n-m)$ مستقلة فرضاً. لدينا هنا ست صلات نكتبها على شكل متجهتين ثابتتين $\bar{a}$ و $\bar{b}$ وتصبح الدالة التي نريد مساواة تفاضلها بالصفر

$$\sum_i S_i\left(E_i - \frac{p_i^2}{2m_i}\right) + \bar{a}\sum_i \bar{p}_i + \bar{b}\sum_i \bar{r}_i \times \bar{p}_i$$

لنأخذ مشتق هذا المقدار بالنسبة للمتغير المستقل $\bar{p}_i$ فنحصل بملاحظة أن كل حد من الطرف الأخير هو $\bar{p}_i \cdot (\bar{b} \times \bar{r}_i)$

$$\frac{\partial S_i}{\partial \varepsilon_i} \times -\frac{\bar{p}_i}{m_i} + \bar{a} + \bar{b} \times \bar{r}_i = 0$$

إن $\beta_i = \frac{\partial S_i}{\partial \varepsilon_i}$ حسب $(4.15)'$ و $\bar{v}_i = \frac{\bar{p}_i}{m}$ سرعة النظمة الجزئية A_i ومنه

$$\bar{v}_i = \frac{1}{\beta_i}\bar{a} + \frac{1}{\beta_i}\bar{b} \times \bar{r}_i$$

هذه العلاقة صحيحة من أجل كل النظمات الجزئية؛ وتتركب السرعة من انسحاب ثابت ($\bar{a}$ ثابتة و β_i هي ذاتها بالنسبة لكل النظمات الجزئية حسب$(4.15)'$) ومن دوران ثابت $\bar{\omega} = \frac{\bar{b}}{\beta_i}$.

ملاحظة :

إن $S(E) = Ln\Gamma(E)$ دالة متزايدة بالطاقة و $\beta > 0$. ولو كان الأمر على خلاف ذلك، لو كانت الأنتروبية دالة متناقصة بالطاقة (و $\beta < 0$) لأخذت قيمتها العظمى من أجل E أصغرية لكن

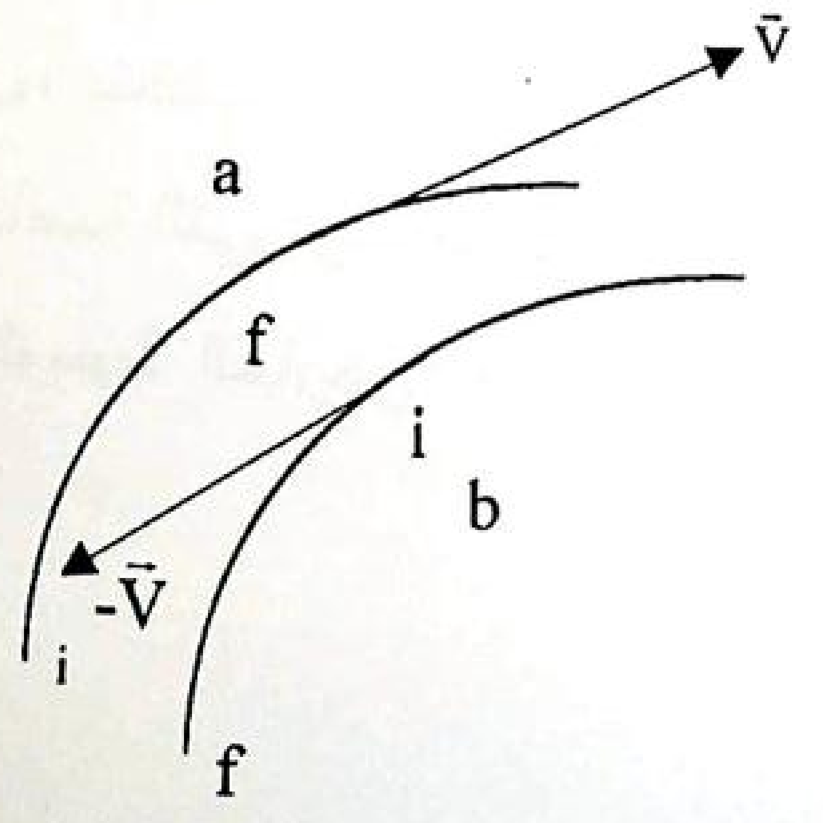
$$S(E) = S\left(\sum_i E_i\right) = S\left(\sum_i \varepsilon_i + \frac{p_i^2}{2m}\right)$$

والقيمة الأصغرية لـ S هي عندما تكون $\sum_i \bar{p}_i = 0$ وهي علاقة تعني تفكك الجسم، انفجاره وتطاير أجزائه في كل الاتجاهات ولم يعد للتوازن أي معنى.

4.4- قانون تزايد الأنتروبية

رأينا في الرقم السابق أن الأنتروبية تحدد بدقة التحولات العكوسة حيث الأنتروبية ثابتة لا تتغير مع الزمن واللاعكوسة حيث تزداد الأنتروبية بين الحالة الابتدائية والحالة النهائية على نحو لا رجعة فيه فهي تعين والحالة هذه اتجاهاً – سهماً – للزمن : الحالة البدائية في الماضي والحالة النهائية في المستقبل أو الحاضر، وتجعل من المستحيل العودة إلى الوراء. وهو أمر يبدو لنا متسقاً مع الحدس والحياة اليومية ومع قوانين الفيزياء والكوسمولوجيا. فللحياة بداية ونهاية ولا يعود الماضي إلا على شكل حنين وذكريات تملأ أحلام البشر، كتب الأدباء وقصائد الشعراء. وللكون بداية – لحظة بدأ عد الزمن فيها – هي بدأ الانفجار الأعظم وبشكل أكثر تحديداً في اللحظة 10^{-43} ثانية (زمن بلانك) من بدأ الانفجار أي قبل 15 مليار سنة من الآن. ثم إن وجود اتجاه للزمن أمر ضروري لربط الحادثات ببعضها برابط السببية : يقع الحدث A، ونسميه علة أو سبباً، قبل الحدث B الناتج عنه ونسميه النتيجة أو المفعول ولا معنى لقوانين الفيزياء بدون هذا التسلسل السببي. ومع ذلك فإن قانون تزايد الأنتروبية – المعبر عن المبدأ الثاني في الترموديناميك كما سنرى – يطرح السؤال العميق، ولنقل المفارقة، التالي.

قامت كل دراستنا في هذا الفصل على قوانين الميكانيك التقليدي، على معادلات الحركة، التي لا تفرق بين الماضي والمستقبل : إن التحول من t إلى $-t$ لا يغير معادلة نيوتن، لا يغير المشتق الثاني بالنسبة للزمن ولكنه يغير متجهة السرعة من $\vec{v}$ إلى $-\vec{v}$، الشكل.17، بحيث يمكننا عكس الحركة على المسار وجعل النقطة f التي نعتبرها نهائية في a) بدائية في b). إن كل معادلات الميكانيك عكوسة، لا يوجد اتجاه مميز – سهم مميز – للزمن والمستقبل والماضي متناظران. فكيف استطعنا انطلاقاً من معادلات عكوسة الحصول على قانون تزايد الأنتروبية على كسر التناظر بين الماضي والمستقبل ؟[7].



الشكل.17

[7] هذا هو السؤال الذي طرحه ويليام طومسون William Thomson (لورد كيلفين Kelvin) في بداية عهد الميكانيك الإحصائي عام 1874 وكرره لوشميدت Loschmidt عام 1876.

يبقى السؤال مطروحاً عندما ننطلق من الميكانيك الكمومي لأن معادلة الحركة فيه تبقي على التناظر بين الماضي والمستقبل، لا تتغير معادلة شرودينغر بالتحول $t \rightarrow -t$ ويتحول متجهة الحالة (الدالة الموجبة) $\psi \rightarrow \bar{\psi}$ حيث $\bar{\psi}$ المرافق العقدي لـ ψ ولكن تزايد الأنتروبية يكسر هذا التناظر[8].

إن الطابع الإحصائي هو الذي يجيب عن هذا التساؤل. إن قانون تزايد الأنتروبية لا يلغي العودة إلى الحالة البدائية ولكنه يقول إن احتمال هذه العودة ضئيل جداً كما رأينا في المثال الذي أعطيناه في (4.2) وإن الاحتمال الأكبر هو أن تتجه جسيمات النظمة الميكانيكية (الخاضعة إلى قوانين الميكانيك) إلى احتلال أكبر عدد ممكن من الحالات المتاحة $\Gamma_f >> \Gamma_i$، إلى الانتقال من الترتيب والنظام إلى نقيضيه اللاترتيب والفوضى : هذا هو قانون الطبيعة الذي تحققه الغالبية العظمى من المجموعة الإحصائية التي نعالجها.

إن الفرق الكبير جداً بين Γ_f و Γ_i هو الذي يكسر التناظر بين الماضي والمستقبل وهو الذي يجعل من المستحيل تتبع حركة الجسيمات المجهرية المؤلفة للنظمة والمتفاعلة فيما بينها بين الحالتين i و f. ليس لدى جسيمات الحالة f أي ذكرى عن حالتها البدائية.

السؤال الثاني الهام الذي يطرحه قانون الأنتروبية هو ما هي أنتروبية الكون ؟

يجب أن تكون أنتروبية الكون ثابتة – كنظمة معزولة تعريفاً ذات طاقة ثابتة. يجب على وجه التحديد أن تكون أي نظمة جزئية منتهية منه A_i، تتغير طاقتها بين E_i و $E_i + \delta E_i$ $\delta E_i << E_i$ في حالة شبه سكونية تعود بعد زمن ارتخاء منته[9] إلى التوازن. لكن هذا اللزوم يتناقض مع الواقع. تبين التجربة اليومية أن خواص الطبيعة أبعد ما تكون عن التوازن، كما تظهر المعطيات الآستروفيزيائية أن هذا هو حال القسم الأعظم من الكون الذي نستطيع رصده.

إن نظرية النسبية العامة هي المخرج الوحيد من هذا التناقض بين الكون كنظمة معزولة وعدم ثبات أنتروبية أجزائه عملياً. يمكن في هذه النظرية، التي لن ندرسها في هذا الكتاب، قياس شدة الحقل التثاقلي، حقل الجاذبية بين الكتل، بتحدب المكان–الزمان الذي لم يعد منبسطاً كما هو عليه حال فضاء مينكوفسكي في النسبية الخاصة التي درسناها في المجلد 1. يمكن بالتالي اعتبار هذا التحدب، المتغير من منطقة إلى أخرى، الوسيط الخارجي λ المتغير في الزمان والمكان العائق أمام وجود

---

[8] يصح التناظر بين المستقبل والماضي في كل النظريات الفيزيائية، الميكانيك التقليدي والنسبوي، النسبية العامة، الكهرطيسية، الميكانيك الكمومي ونظرية الحقول المكممة وهذا ما جعل آنشتاين يكتب في إحدى رسائله : "إن التمييز بين الماضي والحاضر والمستقبل، بالنسبة لنا نحن الفيزيائيين الواثقين من علمنا، مجرد وهم وإن كان لازباً". ليس هذا القول غريباً على آنشتاين الذي كان يؤمن بيقينية القوانين الفيزيائية ويرفض بالتالي البنية الاحتمالية للمادة التي بدأها الميكانيك الإحصائي والترموديناميك وكرسها الميكانيك الكمومي كما سنرى في المجلد الرابع.

[9] يطول زمن الارتخاء مع ازدياد أبعاد النظمة الجزئية.

يبقى السؤال مطروحاً عندما ننطلق من الميكانيك الكمومي لأن معادلة الحركة فيه تبقي على التناظر بين الماضي والمستقبل، لا تتغير معادلة شرودينغر بالتحول $t \rightarrow -t$ وبتحول متجهة الحالة (الدالة الموجبة) $\psi \rightarrow \bar{\psi}$ حيث $\bar{\psi}$ المرافق العقدي لـ ψ ولكن تزايد الأنتروبية يكسر هذا التناظر[8].

إن الطابع الإحصائي هو الذي يجيب عن هذا التساؤل. إن قانون تزايد الأنتروبية لا يلغي العودة إلى الحالة البدائية ولكنه يقول إن احتمال هذه العودة ضئيل جداً كما رأينا في المثال الذي أعطيناه في (4.2) وإن الاحتمال الأكبر هو أن تتجه جسيمات النظمة الميكانيكية (الخاضعة إلى قوانين الميكانيك) إلى احتلال أكبر عدد ممكن من الحالات المتاحة $\Gamma_f >> \Gamma_i$، إلى الانتقال من الترتيب والنظام إلى نقيضيه اللاترتيب والفوضى : هذا هو قانون الطبيعة الذي تحققه الغالبية العظمى من المجموعة الإحصائية التي نعالجها.

إن الفرق الكبير جداً بين Γ_f و Γ_i هو الذي يكسر التناظر بين الماضي والمستقبل وهو الذي يجعل من المستحيل تتبع حركة الجسيمات المجهرية المؤلفة للنظمة والمتفاعلة فيما بينها بين الحالتين i و f. ليس لدى جسيمات الحالة f أي ذكرى عن حالتها البدائية.

السؤال الثاني الهام الذي يطرحه قانون الأنتروبية هو ما هي أنتروبية الكون ؟

يجب أن تكون أنتروبية الكون ثابتة – كنظمة معزولة تعريفاً ذات طاقة ثابتة. يجب على وجه التحديد أن تكون أي نظمة جزئية منتهية منه A_i، تتغير طاقتها بين E_i و $E_i + \delta E_i$ $\delta E_i << E_i$ في حالة شبه سكونية تعود بعد زمن ارتخاء منتهٍ[9] إلى التوازن. لكن هذا اللزوم يتناقض مع الواقع. تبين التجربة اليومية أن خواص الطبيعة أبعد ما تكون عن التوازن، كما تظهر المعطيات الآستروفيزيائية أن هذا هو حال القسم الأعظم من الكون الذي نستطيع رصده.

إن نظرية النسبية العامة هي المخرج الوحيد من هذا التناقض بين الكون كنظمة معزولة وعدم ثبات أنتروبية أجزائه عملياً. يمكن في هذه النظرية، التي لن ندرسها في هذا الكتاب، قياس شدة الحقل التثاقلي، حقل الجاذبية بين الكتل، بتحدب المكان–الزمان الذي لم يعد منبسطاً كما هو عليه حال فضاء مينكوفسكي في النسبية الخاصة التي درسناها في المجلد 1. يمكن بالتالي اعتبار هذا التحدب، المتغير من منطقة إلى أخرى، الوسيط الخارجي λ المتغير في الزمان والمكان العائق أمام وجود

---

[8] يصح التناظر بين المستقبل والماضي في كل النظريات الفيزيائية، الميكانيك التقليدي والنسبوي، النسبية العامة، الكهرطيسية، الميكانيك الكمومي ونظرية الحقول المكممة وهذا ما جعل أنشتاين يكتب في إحدى رسائله : "إن التمييز بين الماضي والحاضر والمستقبل، بالنسبة لنا نحن الفيزيائيين الواثقين من علمنا، مجرد وهم وإن كان لازياً". ليس هذا القول غريباً على أنشتاين الذي كان يؤمن بيقينية القوانين الفيزيائية ويرفض بالتالي البنية الاحتمالية للمادة التي بدأها الميكانيك الإحصائي والترموديناميك وكرسها الميكانيك الكمومي كما سنرى في المجلد الرابع.

[9] يطول زمن الارتخاء مع ازدياد أبعاد النظمة الجزئية.

الأجسام السماوية، النجوم والمجرات في حال التوازن : $E(\lambda)$ ليست ثابتة وليس صحيحاً ما نصت عليه جملة كلاوزيوس Clausius الشهيرة : "إن طاقة الكون ثابتة وتتجه أنتروبية الكون نحو نهاية عظمى".

ملحق 1

مبرهنة ستوكس

يكتب الشكل العام لمبرهنة ستوكس Stokes على النحو التالي : لتكن ω $n-1$ صيغة تفاضلية :

$\omega = \sum_{i=1}^{n} (-1)^{i-1} \omega_i dx^1 \ldots \times d\check{x}^i \ldots \times dx^n$ حيث $\vee$ تعني عدم وجود هذا الحد.

إن $d\omega = \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial \omega_i}{\partial x^i} dx^1 \times \ldots dx^i \times dx^n$ هي n صيغة تفاضلية، إن $\int_\Gamma d\omega = \int_{\partial\Gamma} \omega$ $\partial\Gamma$ (هو كل ما يحدد الحجم Γ) ونبرهنها على النحو التالي :

ليكن لدينا في المستوي (x^1, x^2) صيغة تفاضلية خطية

$$\omega = \omega_1 (x^1, x^2) dx^1 + \omega_2 (x^1, x^2) dx^2 \qquad (1)$$

إن

$$d\omega = \left(\frac{\partial \omega_2}{\partial x^1} - \frac{\partial \omega_1}{\partial x^2} \right) dx^1 \times dx^2 \qquad (2)$$

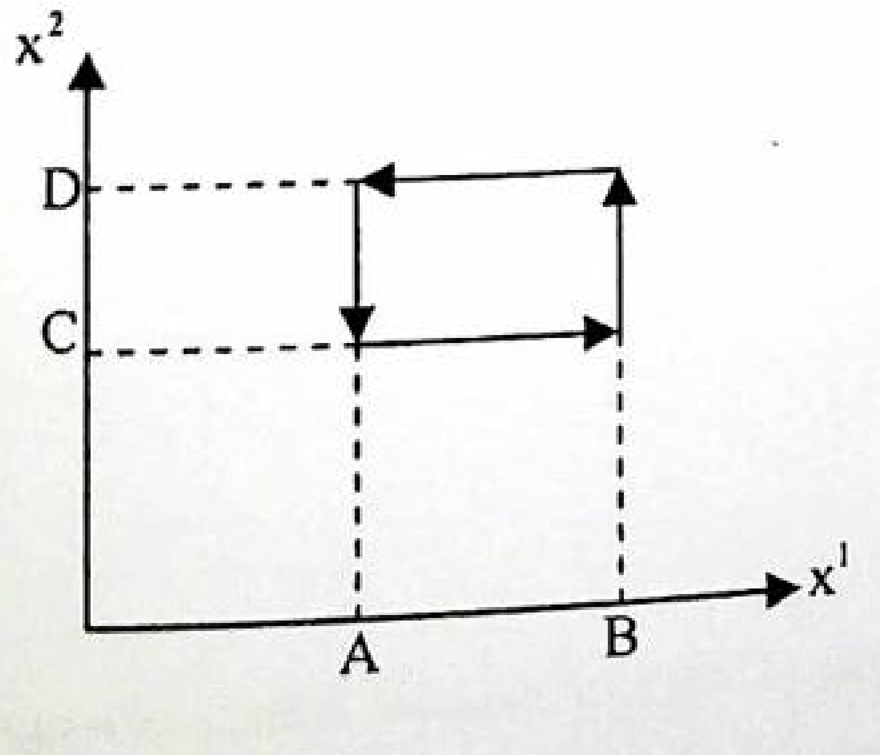
و $dx^1 \times dx^2$ هو عنصر السطح $dx^1 dx^2$.

نكامل هذه الـ 2– صيغة على مستطيل، نرمز له بـ S، أضلاعه موازية للمحورين المتعامدين لدينا بمكاملة الحد الأول من أجل x^2 ثابتة

$$\iint \frac{\partial \omega_2}{\partial x^1} dx^1 dx^2 = \int_C^D \left[\omega_2 (B, x^2) - \omega_2 (A, x^2) \right] dx^2$$

وبمكاملة الحد الثاني من أجل x^1 ثابتة

$$\iint \frac{\partial \omega_1}{\partial x^2} dx^1 dx^2 = \int_A^B \left[\omega_1 (x^1, D) - \omega_1 (x^1, C) \right] dx^1$$



والفرق بين هذين التكاملين هو

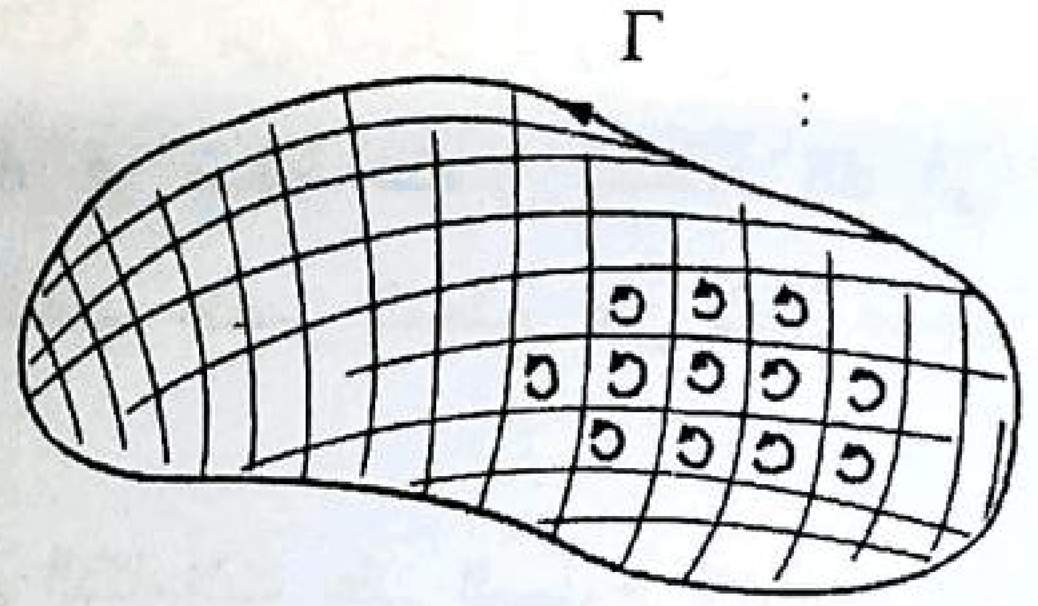
$$\int_A^B \omega_1 (x^1, C) dx^1 + \int_C^D \omega_2 (B, x^2) dx^2 + \int_B^A \omega_1 (x^1, D) dx^1 + \int_D^C \omega_2 (A, x^2) dx^2$$

وهكذا فإن

$$\iint_S d\omega = \iint_S \left(\frac{\partial \omega_2}{\partial x^1} - \frac{\partial \omega_1}{\partial x^2} \right) dx^1 dx^2 = \oint \omega_1 dx^1 + \omega_2 dx^2 \qquad (3)$$

ونكون قد أثبتنا مبرهنة ستوكس في هذه الحالة الخاصة، ملاحظين أنه لا فرق بين وضع $(-1)^{i-1}$ في تعريف ω أو وضعه في تعريف $d\omega$.

يمكن تعميم هذه النتيجة من أجل أي سطح في المستوي (x^1, x^2) نقسمه إلى مستطيلات، تعدم التكاملات عليها بعضها بعضاً في داخل السطح – على أن نأخذ اتجاه دوران مشترك بينها – ولا يبقى إلا التكامل على المحيط.



أما عندما تكون الصيغة الخطية في فضاء بثلاثة أبعاد :

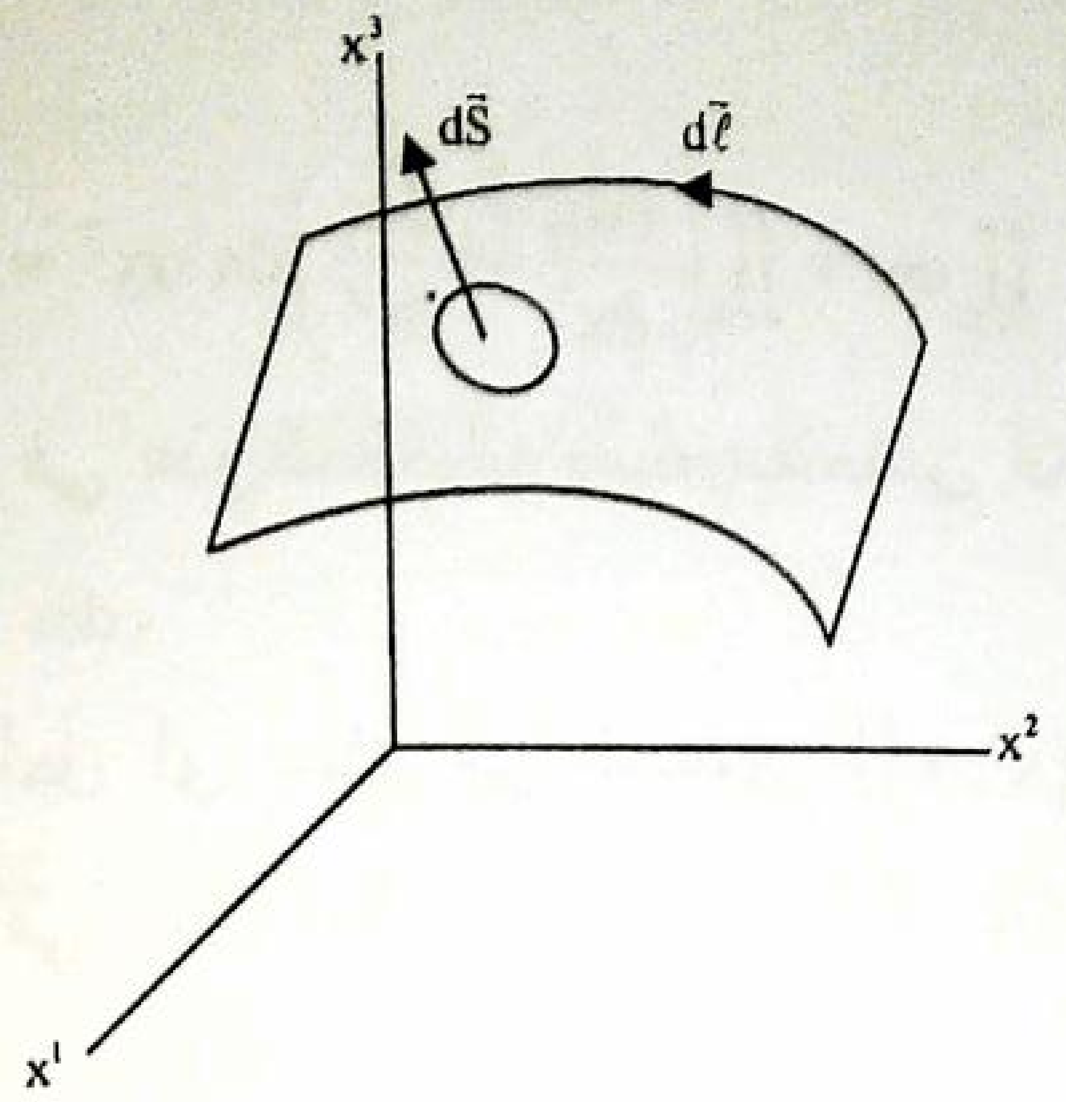
$$\omega = \sum_{i=1}^{3} \omega_i \left(x^1, x^2, x^3\right) dx^i$$
$$= \omega_1 dx^1 + \omega_2 dx^2 + \omega_3 dx^3 \qquad (4)$$

فإن الـ 2– صيغة هي

$$d\omega = \frac{\partial \omega_1}{\partial x^2} dx^2 \times dx^1 + \frac{\partial \omega_1}{\partial x^3} dx^3 \times dx^1 + \frac{\partial \omega_2}{\partial x^1} dx^1 \times dx^2$$
$$+ \frac{\partial \omega_2}{\partial x^3} dx^3 \times dx^2 + \frac{\partial \omega_3}{\partial x^1} dx^1 \times dx^3 + \frac{\partial \omega_3}{\partial x^2} dx^2 \times dx^3$$

لنلاحظ أن $dx^1 \times dx^2$، المستطيل في المستوي (x^1, x^2)، هو المتجهة dx^3؛ $dx^2 \times dx^1$ المتجهة $-dx^3$ ولدينا نفس الملاحظة بالنسبة للمستطيلين الآخرين. نرتب $d\omega$ على النحو التالي

$$d\omega = \left(\frac{\partial \omega_3}{\partial x^2} - \frac{\partial \omega_2}{\partial x^3} \right) dx^2 \times dx^3 + \left(\frac{\partial \omega_1}{\partial x^3} - \frac{\partial \omega_3}{\partial x^1} \right) dx^3 \times dx^1$$
$$+ \left(\frac{\partial \omega_2}{\partial x^1} - \frac{\partial \omega_1}{\partial x^2} \right) dx^1 \times dx^2 \qquad (5)$$



إن كل حد من هذه الحدود الثلاثة هو من الشكل 2 ويصح عليه ما فعلناه في 3، ومن جهة أخرى فإن كل عنصر تفاضلي $dx^i \times dx^j$ هو مسقط عنصر السطح dS في الفضاء ذي الأبعاد الثلاثة على المحور x^k (i, j, k) دواري. نكتب عنصر السطح على شكل متجهة عمودية عليه (مركباتها عمودية على مساقطه).

$dS^k = dx^i \times dx^j$: dS. تعدم التكاملات على السطوح dS بعضها بعضاً ولا يبقى إلا التكامل على محيط السطح S. نكتب $d\omega$ على الشكل

$$d\omega = \left(\vec{\nabla} \times \vec{\omega}\right) \cdot d\vec{S} \qquad (5)'$$

ولدينا

$$\iint_S \left(\vec{\nabla} \times \vec{\omega}\right) \cdot d\vec{S} = \oint \vec{\omega} \cdot d\vec{\ell} \qquad (6)$$

لنلاحظ أن أبعاد الفضاء لا تلعب أي دور في وضع $d\omega$ على شكل مجموع حدود من الشكل 2. إنها ثلاث هنا و n في فضاء ذي n بعداً ونكون قد أثبتنا مبرهنة ستوكس في الانتقال من 1 – صيغة إلى 2– صيغة ونقبل تعميمها.

ليكن لدينا 2– صيغة، عناصرها التفاضلية في الفضاء ذي الثلاثة أبعاد هي $dS^k = dx^i \times dx^j$. نكتب هذه الصيغة حسب التعريف على الشكل

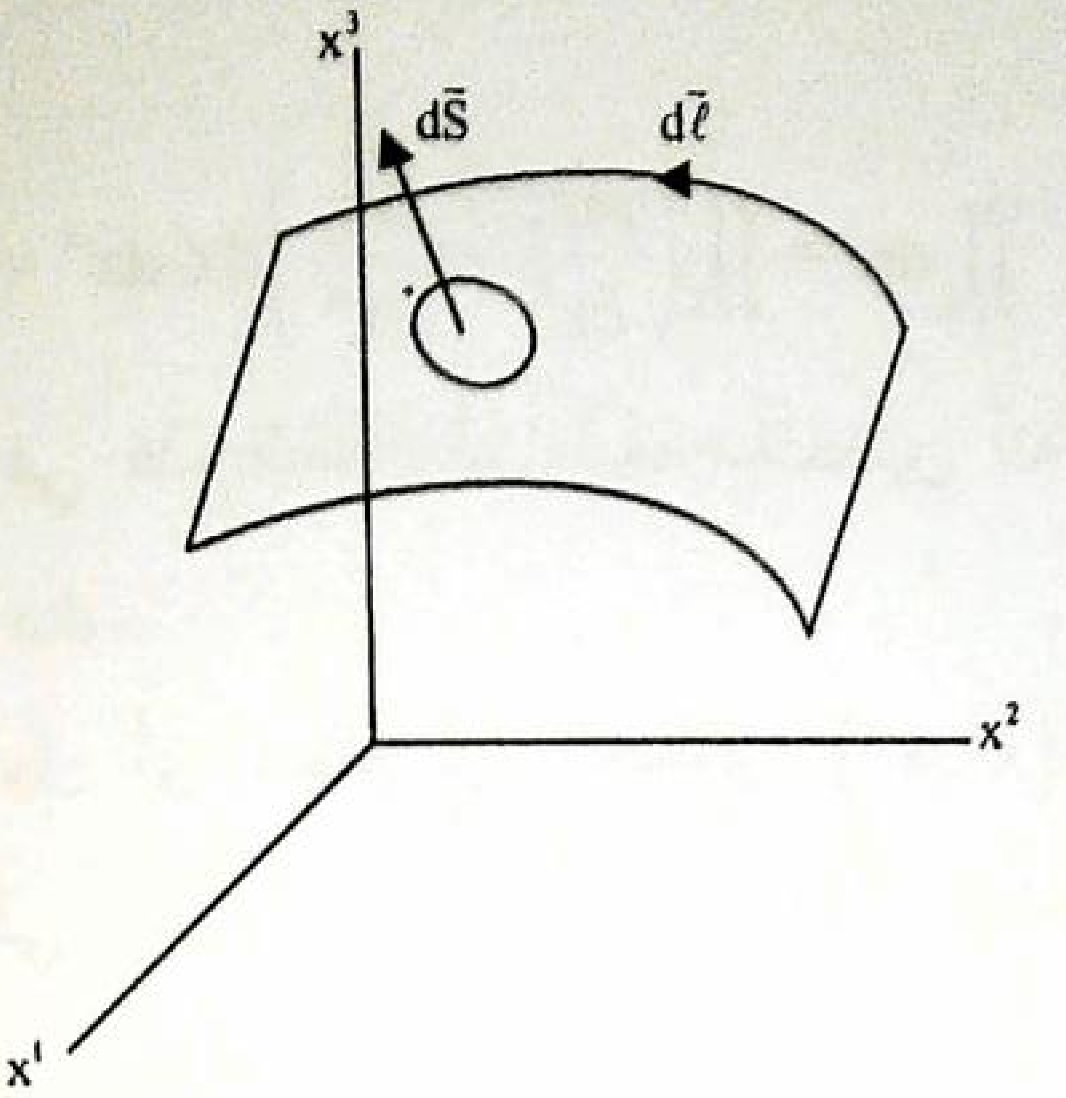
$$\omega = \omega_1 dx^2 \times dx^3 - \omega_2 dx^1 \times dx^3 + \omega_3 dx^1 \times dx^2 \qquad (7)$$

ولدينا بملاحظة أن جداء $\frac{\partial \omega_j}{\partial x^i}$ بالعنصر التفاضلي dx^i، $i \neq j$ يعطي الصفر

$$d\omega = \frac{\partial \omega_1}{\partial x^1} dx^1 \times dx^2 \times dx^3 - \frac{\partial \omega_2}{\partial x^2} dx^2 \times dx^1 \times dx^3 + \frac{\partial \omega_3}{\partial x^3} dx^3 \times dx^1 \times dx^2$$

نرتبها آخذين خواص الجداء المتجهي الثلاثي التبادلية بعين الاعتبار ونكتب

$$d\omega = \left(\frac{\partial \omega_1}{\partial x^1} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x^2} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x^3}\right) dx^1 \times dx^2 \times dx^3$$



إن كل حد من هذه الحدود الثلاثة هو من الشكل 2 ويصح عليه ما فعلناه في 3، ومن جهة أخرى فإن كل عنصر تفاضلي $dx^i \times dx^j$ هو مسقط عنصر السطح dS في الفضاء ذي الأبعاد الثلاثة على المحور x^k (i, j, k) دواري. نكتب عنصر السطح على شكل متجهة عمودية عليه (مركباتها عمودية على مساقطه).

$dS^k = dx^i \times dx^j$: dS. تعدم التكاملات على السطوح dS بعضها بعضاً ولا يبقى إلا التكامل على محيط السطح S. نكتب $d\omega$ على الشكل

$$d\omega = \left(\vec{\nabla} \times \vec{\omega}\right) \cdot d\vec{S} \qquad (5)'$$

ولدينا

$$\iint_S \left(\vec{\nabla} \times \vec{\omega}\right) \cdot d\vec{S} = \oint \vec{\omega} \cdot d\vec{\ell} \qquad (6)$$

لنلاحظ أن أبعاد الفضاء لا تلعب أي دور في وضع $d\omega$ على شكل مجموع حدود من الشكل 2. إنها ثلاث هنا و n في فضاء ذي n بعداً ونكون قد أثبتنا مبرهنة ستوكس في الانتقال من 1 – صيغة إلى 2– صيغة ونقبل تعميمها.

ليكن لدينا 2– صيغة، عناصرها التفاضلية في الفضاء ذي الثلاثة أبعاد هي $dS^k = dx^i \times dx^j$. نكتب هذه الصيغة حسب التعريف على الشكل

$$\omega = \omega_1 dx^2 \times dx^3 - \omega_2 dx^1 \times dx^3 + \omega_3 dx^1 \times dx^2 \qquad (7)$$

ولدينا بملاحظة أن جداء $\frac{\partial \omega_j}{\partial x^i}$ بالعنصر التفاضلي dx^i، $i \neq j$ يعطي الصفر

$$d\omega = \frac{\partial \omega_1}{\partial x^1} dx^1 \times dx^2 \times dx^3 - \frac{\partial \omega_2}{\partial x^2} dx^2 \times dx^1 \times dx^3 + \frac{\partial \omega_3}{\partial x^3} dx^3 \times dx^1 \times dx^2$$

نرتبها آخذين خواص الجداء المتجهي الثلاثي التبادلية بعين الاعتبار ونكتب

$$d\omega = \left(\frac{\partial \omega_1}{\partial x^1} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x^2} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x^3}\right) dx^1 \times dx^2 \times dx^3$$

ولدينا بتطبيق مبرهنة ستوكس أي بكتابة الـ 2- صيغة على شكل 1- صيغة : $\omega = \sum_i \Omega_i dx^i$

$\Omega_i = \omega_j dx^k$ وبتعريف التفرق $\vec{\nabla}\cdot\vec{\omega}$

$$\iiint_V \vec{\nabla}\cdot\vec{\omega} dV = \iint_S \vec{\omega}\cdot d\vec{S} \qquad (7)'$$

وهنا أيضاً لم تلعب أبعاد الفضاء أي دور في الانتقال من الحجم (حجم بـ n بعداً) على فوق السطح المحيط به (بـ n - 1 بعداً).

ملحق 2

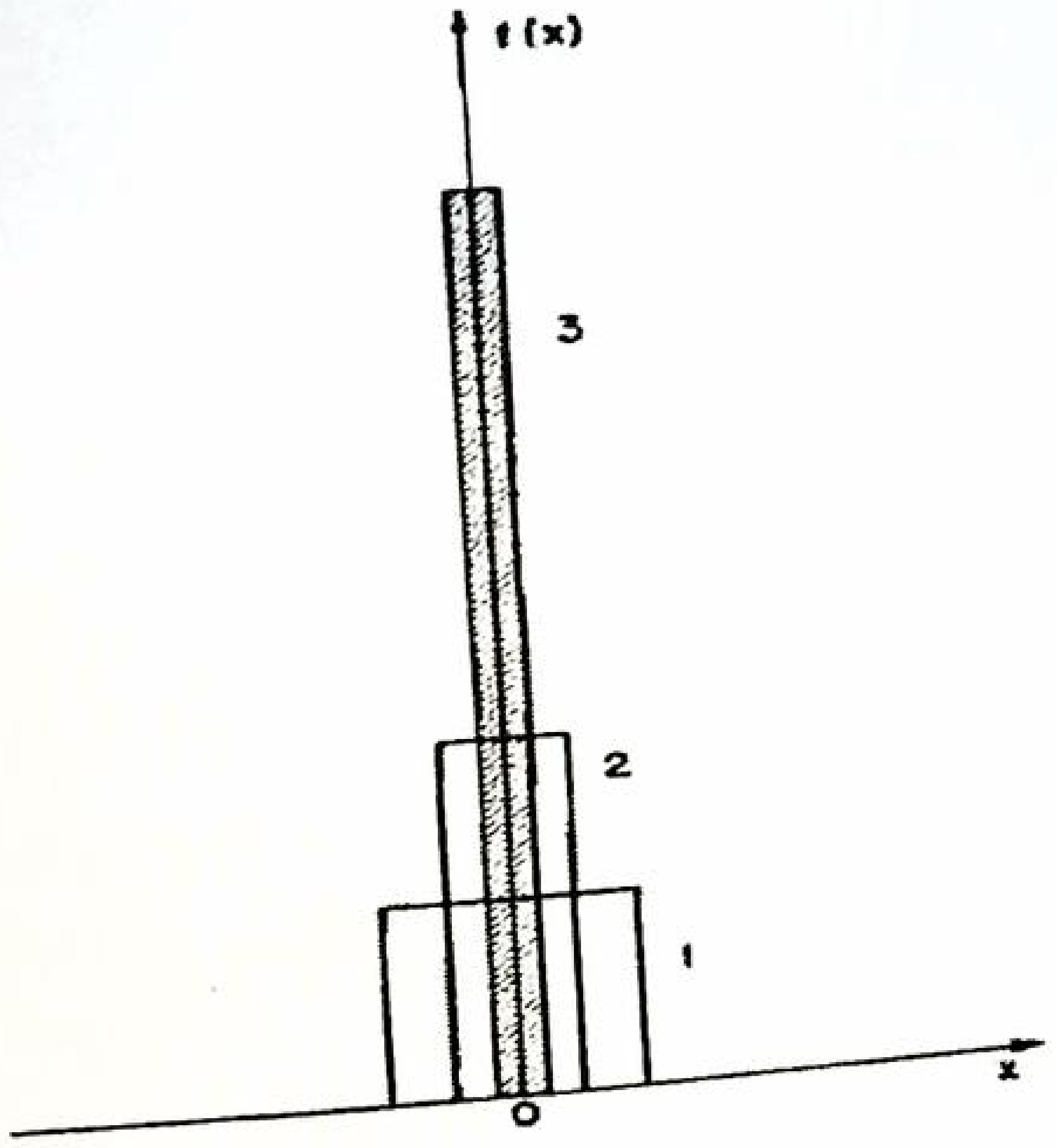
خواص "الدالة" δ

على الرغم من قولنا إنه لا معنى لـ δ إلا بمفعولها، بتكاملها مع دالة منتظمة إلى أقصى حد ممكن لأنه لا يمكن في نظرية التكامل لـ "لوبيغ" أن يكون لدالة مساوية للصفر في كل مكان تقريباً (p.p) تكامل مختلف عن الصفر، فإننا سنسير على التقليد المتبع ونعطي الخواص الصورية لهذه الدالة، التي نمثلها في المخطط التالي حيث يتناهى x نحو الصفر مع بقاء السطح مساوياً للواحد

$\delta(x) = 0$ من أجل $x \neq 0$ و $\delta(0) = \infty$

سنكتب إذاً

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)\, dx = 1 \qquad (1)$$



ونعطي لهذا التعريف الصوري معنى بأن نكتب من أجل الدالة $f(x)$ القابلة للاشتقاق قدر ما نريد

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)\, f(x)\, dx = f(0) \qquad (2)$$

أو على الشكل

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-a)\, f(x)\, dx = f(a) \qquad (2)'$$

مع ملاحظة أن δ دالة زوجية

$$\delta(-x) = \delta(x)$$

لأن هذا لا يغير علاقة التعريف (1).

لدينا أيضاً بأخذ $\alpha x = y$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\delta(\alpha x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty}\delta(y)\frac{dy}{|\alpha|} = \frac{1}{|\alpha|}$$

أي أن

$$\delta(\alpha x) = \frac{1}{|\alpha|}\delta(x) \qquad (3)$$

لتكن الدالة $y = \varphi(x)$ ولنحسب $\delta(y - y')$ من أجل قيمتين متجاورتين لهذه الدالة. نكتب هذا الفرق على الشكل

$$y - y' = \varphi(x) - \varphi(x') = (x - x')\left.\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right|_{x=x'}$$

وبالتالي فإن

$$\delta(y - y') = \delta\left[(x - x')\left.\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right|_{x=x'}\right]$$

وبتطبيق (3)

$$\delta(y - y') = \frac{1}{\left|\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right|_{x=x'}}\delta(x - x') \qquad (4)$$

لدينا أخيراً

$$\delta(\alpha) = \frac{1}{2\pi}\int e^{i\alpha\xi}d\xi \qquad (5)$$

أي أن محول فوريي لـ δ هو $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$: نتحقق من هذه الصيغة بكتابة محول فوريي لـ f وليكن φ : لدينا

$$f(a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int e^{i\xi a}\varphi(\xi)d\xi$$

و

$$\varphi(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int e^{-i\xi x}f(x)dx$$

وبكتابة φ بدليل محولها العكسي f في تعريف $f(a)$ نحصل على

$$f(a) = \frac{1}{2\pi}\iint e^{i\xi(a-x)}f(x)\,dx\,d\xi$$

يجب، حتى تتحقق العلاقة '(2)، أن يكون التكامل على $d\xi$ مساوياً لـ $\delta(a-x)$

$$\frac{1}{2\pi}\int e^{i\xi(a-x)}dx = \delta(a - x) \qquad (6)$$

إن $(\delta(a - x) = \delta(x - a))$.

توجد دالات عديدة مولدة "للدالة" δ، بمعنى أن تكاملها يتناهى إلى الواحد على غرار دالة الشكل التي نرمز إليها بـ $\delta^{(\varepsilon)}(x)$ المساوية لـ $\frac{1}{\varepsilon}$ في المجال $\left[-\frac{\varepsilon}{2}, +\frac{\varepsilon}{2}\right]$ وللصفر خارجه

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta^{(\varepsilon)}(x)\,dx = 1 \tag{7}$$

يبرهن بسهولة أن

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2\varepsilon} e^{-|x|/\varepsilon} dx = 1 \tag{8}$$

والدالة $\frac{1}{2\varepsilon} e^{-|x|/\varepsilon}$ مولدة لـ δ.

هنا ايضاً الدالات المولدة التالية :

$$\frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2} \tag{9}$$

$$\frac{1}{\varepsilon\sqrt{\pi}} e^{-x^2/\varepsilon^2} \tag{10}$$

$$\frac{\varepsilon}{\pi} \frac{\sin^2 x/\varepsilon}{x^2} \tag{11}$$

$$\frac{1}{\pi} \frac{\sin x/\varepsilon}{x} \tag{12}$$

نبرهن على سبيل المثال أن الدالة (12) مولدة لـ δ كما يلي :

إن

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \frac{x}{\varepsilon}}{x} dx = 1$$

هذا ما يبرهن عليه في كتب الرياضيات من أجل قيمة معينة لـ ε (انظر مثلاً كتاب سميرنوف المترجم إلى العربية الجزء الأول §3.6 من الفصل السادس والجزء الثاني §3.4 من الفصل الثالث).

نكتب المقدار المكامل كدالة بـ ε، $f_\varepsilon(x)$ ونحسب التكامل بين الحدين الموجبين $0 < a < b$

$$\int_a^b f_\varepsilon(x)\,dx = \frac{1}{\pi} \int_a^b \frac{\sin \frac{x}{\varepsilon}}{x} dx = \frac{1}{\pi} \int_{a/\varepsilon}^{b/\varepsilon} \frac{\sin y}{y} dy \underset{\varepsilon \to 0}{\to} 0$$

لأن حدي التكامل يتناهيان إلى $+\infty$. نجري نفس المحاكمة من أجل $a < b < 0$ لنصل إلى القول إن المقدار

$$\left| \frac{1}{\pi} \int_a^b \frac{\sin \frac{x}{\varepsilon}}{x} dx \right| = \left| \frac{1}{\pi} \int_{a/\varepsilon}^{b/\varepsilon} \frac{\sin y}{y} dy \right|$$

محدود بانتظام، أياً كانت قيمة ε، بالنسبة لـ a و b؛ وهكذا فإن متتالية الدالات $f_\varepsilon(x)$ تتناهى إلى الواحد عندما $\varepsilon \to 0$ و

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{\pi} \frac{\sin x/\varepsilon}{x} = \delta(x) \tag{12'}$$

يقودنا النظر إلى الدالة $\frac{1}{\pi}\frac{\sin x/\varepsilon}{x}$ كتكامل للدالة $\frac{1}{2\pi}e^{i\xi x}$ على المجال $\left[-\frac{1}{\varepsilon}, +\frac{1}{\varepsilon}\right]$ إلى العلاقة (5) التي تعطينا تمثيل فوريي للدالة δ :

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\frac{1}{\varepsilon}}^{+\frac{1}{\varepsilon}} e^{i\xi x}d\xi = \frac{1}{\pi}\frac{\sin\frac{x}{\varepsilon}}{x}$$

ومن '(12)

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{2\pi}\int_{-\frac{1}{\varepsilon}}^{+\frac{1}{\varepsilon}} e^{i\xi x}d\xi = \delta(x)$$

الفصل الثاني

الترموديناميك

1- المقادير الترموديناميكية........................ 65
2- مبادئ الترموديناميك........................ 80
3- العلاقات الترموديناميكية........................ 93
4- تطبيقات........................ 105

الفصل الثاني: الترموديناميك

1. المقادير الترموديناميكية

1.1- درجة الحرارة

ليكن لدينا نظمة A^* مؤلفة من نظمتين جزئيتين A و A'، نفرض أنها معزولة ($E^* =$ ثابتة) وأنها في حالة التوازن الإحصائي، S^* بالغاً قيمته العظمى

$$S^*(E^*) = S(E) + S'(E')$$

$$E^* = E + E'$$

لنأخذ طاقة النظمة A ، E كمتغير مستقل، ولنكتب شرط التوازن على الشكل

$$0 = \frac{dS^*}{dE} = \frac{dS}{dE} + \frac{dS'}{dE'}\frac{dE'}{dE} = \frac{dS}{dE} - \frac{dS'}{dE'}$$

شرط التوازن الإحصائي إذاً هو

$$\frac{dS}{dE} = \frac{dS'}{dE'} \qquad (1.1)$$

تعريف 1 :

نرمز لمشتق الأنتروبية بالنسبة للطاقة بـ $\frac{1}{T}$:

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \qquad (1.2)$$

ونطلق على T اسم درجة الحرارة. نعبر عن شرط التوازن الإحصائي بين A و A' بالقول إن

$$T = T' \qquad (1.3)$$

ونسميه التوازن الحراري.

وهكذا فإن درجة الحرارة هي أول مفهوم ترموديناميكي، أول خاصة جماعية تعبر عن الشعور بالسخونة والبرودة والمقيسة بتمدد سائل ما، الزئبق مثلاً في مقياس الحرارة. إنها وسيط آني لا يتوقف على تاريخ النظمة التي نقيس درجة حرارتها ويعبر تساويها في كل أنحاء النظمة A^* (بين النظمتين A و A') عن توازنها الحراري، عن نفس حالة السخونة أو البرودة في كل أجزائها.

يقوم الترموديناميك التقليدي على عدة مبادئ والمبدأ "صفر" فيه هو

توجد خاصة اسمها درجة الحرارة، يُعبر تساوي قيمتها في جزئين ما من نظمة جهرية عن شرط التوازن الحراري بينهما.

لسنا بحاجة لهذا المبدأ نظراً لانطلاقنا من الميكانيك الإحصائي لتعريف درجة الحرارة وتحديد شرط التوازن. إن الأنتروبية دالة رتيبة متزايدة بالمتغير E كما رأينا في الملاحظة الواردة في آخر §4.3 من الفصل السابق وهكذا فإن $\frac{dS}{dE}$ موجب دوماً والدالة العكسية معرفة :

$$\frac{dE}{dS} = T > 0 \qquad (1.4)$$

إن لـ T الموجبة دوماً أبعاد طاقة في هذا التعريف إذا عرفنا الأنتروبية بلوغارتيم عدد الحالات المتاحة كما في ((4.4).1). يكتب أغلب المؤلفين S على الشكل

$$S = kLn\Gamma$$

حيث k ثابتة تعرف باسم ثابتة بولتزمان[1]، أبعادها أبعاد طاقة، وهكذا فإن T غير ذات أبعاد في هذه الوحدات. $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ أرغه/درجة حرارة. أما إذا عرفنا الأنتروبية بـ ((4.6).1) التي أبعادها أبعاد فعل فإن أبعاد $\frac{1}{T}$ في (1.2) هي أبعاد زمن. يطلق على درجة الحرارة T والتي لا يتوقف تعريفها على نظمة الوحدات المستعملة اسم درجة الحرارة المطلقة.

لننظر الآن إلى تغير S^* مع الزمن. لدينا

$$0 < \frac{dS^*}{dt} = \frac{dS}{dt} + \frac{dS'}{dt} = \frac{dS}{dE}\frac{dE}{dt} + \frac{dS'}{dE'}\frac{dE'}{dt}$$

إن

$$0 = \frac{dE^*}{dt} = \frac{dE}{dt} + \frac{dE'}{dt}$$

ويأخذ تعريف درجة الحرارة بعين الاعتبار نجد

$$0 < \left(\frac{dS}{dE} - \frac{dS'}{dE'}\right)\frac{dE}{dt} = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)\frac{dE}{dt}$$

لنفرض أن درجة حرارة A' (المحم) أكبر من درجة حرارة A، إذاً $\frac{dE}{dt} > 0$ و $\frac{dE'}{dt} < 0$: تتناقص درجة حرارة الجسم الأسخن، $T' > T$، وترتفع درجة حرارة الجسم الأبرد : تمر الطاقة من الجسم الأسخن إلى الجسم الأبرد عندما نضعهما في تماس حراري إلى أن يقع التوازن الحراري بينهما $\frac{dS^*}{dt} = 0$.

---

[1] إن العلاقة المنقوشة على قبر بولتزمان في فينا هي $S = k\log W$ (حيث W هو الحرف الأول في كلمة احتمال بالألمانية) ولكن بلانك هو الذي أدخل هذه الثابتة في الطبعة الأولى من كتابه "دروس في نظرية الإشعاع الحراري" (1906).

لتكن لدينا ثلاث نظمات جهرية A، B، C؛ لنفرض أن A و C في حال توازن حراري نتيجة تماسهما الحراري وأن B و C في حال توازن حراري $T_B = T_C$ نتيجة تماسهما الحراري ينتج عن ذلك أن $T_A = T_B$. أو بتعبير آخر إذا كانت نظمتان في حال توازن حراري مع نظمة ثالثة فإنهما في حال توازن حراري؛ هذا هو مبدأ ميزان الحرارة، النظمة C، الذي يسمح لنا بالقيام بقياسات لمعرفة حال النظمتين، A، B، عند وقوع التماس الحراري بينهما : التوازن الحراري من عدمه.

2.1- موازين الحرارة

تعتمد موازين الحرارة على تغير خواص نظمة جهرية ما M بتغير درجة الحرارة، ويقع الاختيار على أحد الوسطاء المميزة للنظمة ولنسمه θ الذي يتغير تغيراً محسوساً عندما نضع النظمة M في تماس مع النظمات الأخرى التي نريد قياس درجة حرارتها، في حين تبقى الوسطاء الجهرية الأخرى ثابتة. نقول عن θ إنه الوسيط (المقدار) الترمومتري للميزان M. يلزم طبعاً أن تكون النظمة M صغيرة أمام النظمات التي نريد قياس درجة حرارتها بحيث يجري تبادل حد أدنى من الطاقة بين M والنظمة المقيسة A. قد يكون المقدار الترمومتري θ هو ارتفاع عمود الزئبق في ميزان الحرارة الزئبقي، أو مقدار ضغط الغاز في حجم ثابت : ميزان الحرارة الغازي في حجم ثابت، أو حجم الغاز مع بقاء الضغط ثابتاً : ميزان الحرارة الغازي في ضغط ثابت. وقد يكون المقاومة الكهربائية في أحد فروع جسر وطستون أو القوة المحركة الكهربائية في المزدوجة الكهرحرورية، الخ.

إن أبسط علاقة ممكنة بين الوسيط الترمومتري θ ودرجة الحرارة t التي سنميزها عن درجة الحرارة المطلقة التي عرفناها هي العلاقة الخطية

$$\theta(t) = \alpha + \beta t \qquad (1.5)$$

تتعين قيمة الثابتتين α و β باختيار اعتباطي لدرجة الحرارة t في حالتين يسهل استعادتهما تسميان النقطتين الثابتتين، t_1 درجة حرارة خليط من الجليد والماء المقطر و t_2 درجة حرارة بخار الماء في حالة الغليان وفي شروط الضغط الجوي العادية، ونعين على هذا النحو سلماً لدرجات الحرارة. نختار مثلاً $t_1 = 0$ و $t_2 = 100$ في سلم سيلزيوس Celsius أو $t_1 = 0$ و $t_2 = 80$ في سلم ريئمور Reaumur و $t_1 = 32$ و $t_2 = 212$ في سلم فارنهايت Fahrenheit، وفي كل الأحوال

$$\theta(t) = \theta(t_1) + \frac{\theta(t_2) - \theta(t_1)}{t_2 - t_1} t \qquad (1.6)$$

ولابد من نقطة ثابتة ثالثة عندما تكون الدالة θ(t) من الدرجة الثانية بـ t على سبيل المثال، الخ. إن درجة حرارة النظمة A عندما تكون في حال التوازن الترموديناميكي مع M هي تعريفاً القيمة التي يقف عندها المقدار الترمومتري θ. إن تدريج ميزان الحرارة، تقسيم θ(t) إلى مئة تدريجة متساوية بين

في سلم سيلزيوس مثلاً مختلف من وسيط ترمومتري إلى آخر، ليس لـ α و β نفس القيم من أجل تمدد الزئبق أو ضغط الغاز وليس لـ β نفس القيمة في ميزان حرارة الغاز في حجم ثابت من أجل غازين مختلفين. ولهذا فإننا في واقع الأمر لا نقيس درجة الحرارة في هذه الموازين بمعنى أن نقول إن درجة حرارة النظمة A هي ضعف درجة حرارة النظمة B وإنما نقارن درجات الحرارة، نرصدها ونعلن عن تساويها أو تفاوتها. لذلك رمزنا لدرجة الحرارة التي تعينها موازين الحرارة بالرمز t لتمييزها عن درجة الحرارة T المعرفة بالعلاقة (1.2) الخاضعة للقياس والموجبة دوماً التي سميناها بدرجة الحرارة المطلقة : يجب أن يخضع المقدار الترمومتري الذي يقيسها إلى ذات العلاقة (1.2).

$\theta(100)$ و $\theta(0)$

3.1- الطاقة

عرفنا في الفصل السابق (التعريف.8) كمية الحرارة بالطاقة المتبادلة بين النظمتين A و A' عندما لا تتغير الوسطاء الخارجية للنظمة الكلية *A. نقيس كمية الحرارة بعلاقة تناسب بينها وبين درجة الحرارة (التي أبعادها أبعاد طاقة حسب (1.4)) أما عندما نقيس درجة الحرارة، t، عن طريق وسيط ترمومتري ما، فإننا مضطرون إلى إعطاء وحدة جديدة لكمية الحرارة مرتبطة بـ t وتحديد علاقة تناسب بين هذه الوحدة ووحدة الطاقة. نأخذ كوحدة لكمية الحرارة الحريرة وهي الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من الماء درجة واحدة من 14,5°C (سلم سيلزيوس C) إلى 15,5°C، $dQ = Jdt$ ؛ والحريرة تساوي J جول حيث J ثابتة تساوي 4,184. ونكتب الطاقة على شكل JQ حيث Q مقيسة بالحريرة، تعرف J باسم المعادل الميكانيكي للحريرة. J نسبة إلى جول الذي قام بتجربة يرفع بها درجة حرارة الماء بتحريك عنفات فيه ويقيس النسبة بين العمل المبذول على شكل احتكاك وارتفاع درجة الحرارة. هذا في زمن لم تكن فيه طبيعة كمية الحرارة الطاقية معروفة بعد، وكذا العلاقة بين درجة الحرارة المرصودة t ودرجة الحرارة المطلقة T. أما الآن فلم يعد من مبرر لكتابة الطاقة على الشكل JQ الذي يكاد يختفي في أغلب المؤلفات.

عرفنا أيضاً الطاقة الترموديناميكية E لنظمة جهرية (كتعريفنا لكل المقادير الجهرية) بأنها الأكثر احتمالاً، الطاقة الوسطية للنظمة. نكتب إذاً

$$E = \langle E(p, q; \lambda) \rangle \qquad (1.7)$$

حيث q مجموعة الإحداثيات العامة، p الاندفاعات العامة المقابلة لها و λ مجموعة الوسطاء الخارجية. إن E في هذه العلاقة تابعة للأنتروبية التي تعرف القيمة الوسطية S_E كقيمة عظمى، وللوسطاء الخارجية λ، $E = E(S, \lambda)$.

قضية 1 :

عندما يكون التفاعل كظوماً، ميكانيكياً بحتاً، فإن

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_s = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \lambda} \qquad (1.8)$$

البرهان :

إن S ثابتة في التفاعل الكظوم و

$$\frac{dE(S, \lambda)}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_s \frac{d\lambda}{dt} \qquad (1)$$

ومن جهة أخرى فإن

$$\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial t} \qquad (2)$$

لأن الطرف الأيسر هو

$$\frac{\partial E}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial q}\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial t}$$

ومجموع الحدين الأولين يساوي الصفر نظراً للمعادلات القانونية. إن التبعية المباشرة لـ E بالنسبة للزمن هي عبر تغير λ فقط أي أن

$$\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial t} = \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}\frac{d\lambda}{dt} \qquad (3)$$

تبقى هذه العلاقة صحيحة عندما نأخذ القيمة الوسطية ($\sum_i p_i E_i$ والاحتمالات ثابتة) ونقارن بين (1) و(3) انطلاقاً من (1.7) لنجد (1.8)

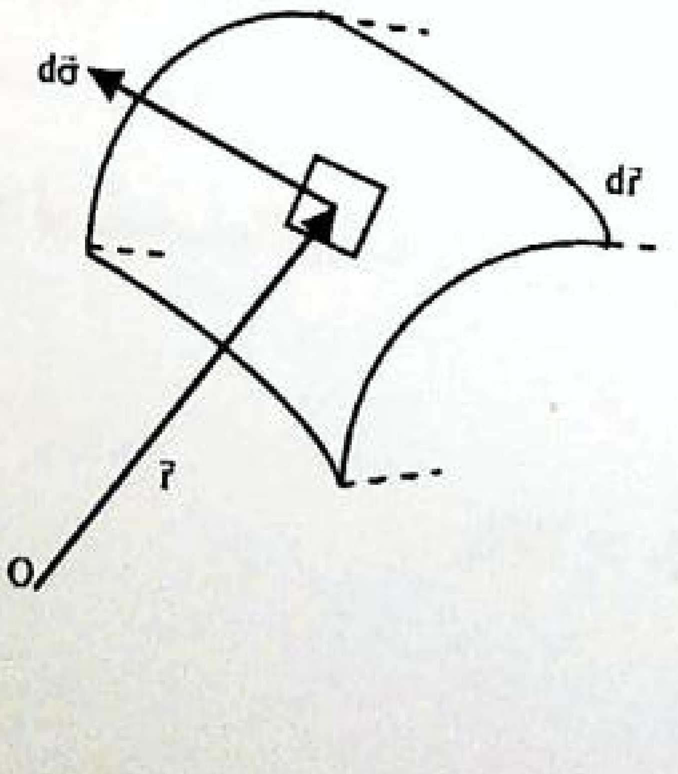
$$\frac{dE(S, t)}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_s \frac{d\lambda}{dt} = \frac{\partial \langle E(p, q; \lambda) \rangle}{\partial \lambda}\frac{d\lambda}{dt}$$

عرفنا (في ("1.(3.10)) القوة العامة الوسطية وأخذنا مثالاً عليها الضغط. لنكتب متجهة القوة على الشكل

$$\langle \vec{F} \rangle = -\langle \vec{\nabla} E(p, q; \vec{r}) \rangle$$

حيث $\vec{r}$ المتجهة الشعاعية التي تعين عنصر السطح وتلعب هنا دور الوسيط الخارجي الذي يعين عنصر الحجم V، نكتبه على الشكل $d\vec{r} \cdot d\vec{\sigma}$ ، $dV =$ الشكل.1

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial}{\partial V} d\vec{\sigma}$$



الشكل.1

و $d\vec{\sigma}$ هو عنصر السطح المعين بـ $\vec{r}$ والعمودي عليه وهكذا نظراً لـ (1.8) فإن

$$\langle \vec{F} \rangle = -\langle \vec{\nabla} E(p, q; \vec{r}) \rangle = -(\vec{\nabla} E)_S = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S d\vec{\sigma}$$

إن القيمة الوسطية للقوة المطبقة على عنصر السطح $d\vec{\sigma}$ عمودية على هذا السطح ومتناسبة مع مساحته (قانون باسكال Pascal) عندما تبقى أنتروبية النظمة وطاقتها ثابتتين لا تتوقفان على الزمن، لا تتوقفان إلا على حجم النظمة.

تعريف 2 :

نسمي القوة المطبقة على واحدة السطوح ضغطاً ولدينا

$$\langle \vec{F} \rangle = P d\vec{\sigma} \quad , \quad P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \tag{1.9}$$

نكتب E التابعة لـ S وللوسطاء الخارجية عندما نأخذ الحجم وحده كوسيط خارجي على الشكل

$$E = E(S, V)$$

ولدينا من (1.4) و (1.9)

$$dE = \frac{\partial E}{\partial S} dS + \frac{\partial E}{\partial V} dV \tag{1.10}$$

$$dE = TdS - PdV \tag{1.11}$$

لنلاحظ أننا لم نأخذ في (1.4) تغيرات E إلا بالنسبة للأنتروبية S ولكن E هنا تابعة للحجم أيضاً وعلينا، إذا أردنا تعريف درجة الحرارة بالنسبة للنظمة A وحدها، أن نبقي حجمها ثابتاً ولذلك فإن T المعرفة هنا هي

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \tag{1.12}$$

ننظر إلى العلاقة (1.11) كإحدى أهم العلاقات في الترموديناميك؛ نستخلص منها نظراً لأن dE تفاضل تام أن

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \tag{1.13}$$

نكتب التفاضل التام للدالة العكسية لـ E ، $S(E, V)$ على الشكل

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV$$

ترينا المقارنة مع (1.11) حيث $dS = \frac{dE + PdV}{T}$ أن

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T} \qquad (1.14)$$

عينا في (1.1) شرط التوازن الترموديناميكي بين A و 'A بتساوي درجتي الحرارة T و 'T عندما كانت الأنتروبية تابعة للطاقة وحدها. نعيد نفس المحاكمة من أجل S تابعة للحجم أيضاً لنجد، نظراً لأن

$$V^* = V + V'$$

$$0 = \frac{\partial S^*}{\partial V} = \frac{\partial S}{\partial V} + \frac{\partial S'}{\partial V} = \frac{\partial S}{\partial V} - \frac{\partial S'}{\partial V'}$$

ومنه، حسب (1.14)

$$\frac{P}{T} = \frac{P'}{T'} \qquad (1.15)$$

لكن $T = T'$، إذاً $P = P'$ ومنه

قضية 2 :

يقع التوازن الترموديناميكي بين نظمتين عندما تتساوى درجتا حرارتهما ويتساوى ضغطاهما.

لنلاحظ أن تساوي الضغطين يحصل في سيرورة العودة إلى التوازن قبل تساوي درجتي الحرارة؛ يقع التوازن الميكانيكي قبل وقوع التوازن الحراري لأن عودة التوازن الميكانيكي متوقفة على الوسطاء الخارجية التي تعمل بسرعة في حين يقع التوازن الحراري على المستوى المجهري، عند تعادل الطاقات الوسطية للجسيمات المكونة للنظمة الجهرية الذي يقتضي زمناً أطول. لنلاحظ كذلك أن سيرورة العودة إلى التوازن، إلى S أعظمية، تعني أن $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E$ موجبة، أن النظمة تنزع تلقائياً نحو التمدد ولكن الضغط الخارجي $P > 0$ يعترض هذا النزوع؛ وهكذا فالضغط موجب كدرجة الحرارة مع فارق أساسي هو استحالة وجود نظمات جهرية درجة حرارتها المطلقة سالبة بينما يمكن حدوث انضغاط تلقائي للسائل عندما ينفصل عن جدران الوعاء؛ الضغط سالب في مثل هذه الظواهر شبه المستقرة.

4.1- العمل

علينا بعد أن عرفنا القوة التي تمارسها الأوساط الخارجية على النظمة الجهرية وركزنا اهتمامنا على تغير الحجم الناتج عن فعل هذه القوى، أي عن فعل الضغط باعتباره القوة المطبقة على واحدة السطوح حسب (1.9) أن نعين عملها

$$dW = -Pd\vec{\sigma} \cdot d\vec{r} = -PdV \qquad (1.16)$$

نفضل كتابة هذه العلاقة على شكل استطاعة $\frac{dW}{dt}$ لنبين أن العمل سيرورة ويتغير بين لحظة وأخرى، خلافاً للعمل الذي عرفناه في الميكانيك كتفاضل تام، دالته الأصلية الطاقة الحركية. P لا تتوقف على الزمن

$$\frac{dW}{dt} = -P\frac{dV}{dt} \qquad (1.16)'$$

عمل هذه القوى موجب من أجل $\frac{dV}{dt} < 0$، عندما تعمل القوى الخارجية لضغط النظمة الجهرية؛ وهو على العكس سالب من أجل $\frac{dV}{dt} > 0$، عندما تعمل النظمة ضد القوى الخارجية وتتمدد. إن العلاقة '(1.16) صالحة سواء كانت السيرورات عكوسة أو غير عكوسة فهي لا تشترط إلا ثبات الضغط في كل لحظة وأخذه ذات القيمة على كل عنصر سطح من سطح النظمة الكلي والسيرورة شبه سكونية.

لنعد كتابة العلاقة ((3.6).1) عندما تتبادل النظمة A العمل والحرارة مع النظمة 'A، وأخذ مشتقها بالنسبة للزمن $(\langle E\rangle = E)$ آخذين بعين الاعتبار '(1.16)

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dQ}{dt} - P\frac{dV}{dt} \qquad (1.17)$$

لا نأخذ بعين الاعتبار في هذه العلاقة إلا تغيرات الطاقة الناتجة عن تغير طاقة الجسيمات التي تكونها، أي الطاقة الداخلية لـ A، وليس الطاقة الناتجة عن حركتها ككل : A ساكنة. لنفرض أن السيرورة شبه سكونية، أننا نعلم في كل لحظة طاقة وحجم النظمة – لكن السيرورة ليست عكوسة بالضرورة لأن A ليست بالضرورة في حالة التوازن مع 'A. يمكننا في هذه الحالة مقارنة (1.17) مع (1.11) وكتابة

$$\frac{dQ}{dt} = T\frac{dS}{dt} \qquad (1.18)$$

و dQ مثلها مثل dW ليست تفاضلاً تاماً ولا يمكننا الكلام عن كمية الحرارة في حالة بدائية وحالة نهائية. إن $\oint dQ \neq 0$. إن E تمثل الحالة خلافاً للعمل ولكمية الحرارة اللتين تمثلان السيرورة، أو بتعبير آخر يستحيل تجزئة طاقة النظمة إلى طاقة حرارية وطاقة ميكانيكية وكل ما يمكننا فعله هو تجزئة تغير الطاقة – الذي لا يتوقف على الطريق بين الحالة البدائية والحالة النهائية، على السيرورة– إلى تغيرين تابعين لطريق، لكيفية الانتقال

$$\Delta E = E_f - E_i = \Delta Q + \Delta W$$

إن $\Delta E = 0$ عندما تنطبق الحالة النهائية على الحالة البدائية (سيرورة دورية، دورة) ولكن $\Delta Q \equiv \oint dQ \neq 0$؛ $\Delta W = \oint dW \neq 0$.

5.1- الحرارة النوعية والغازات الكاملة

عرفنا وحدة كمية الحرارة بأنها الطاقة التي يتطلبها رفع درجة حرارة غرام من الماء درجة واحدة من 14,5°C إلى 15,5°C مع بقاء الوسطاء الخارجية ثابتة (تفاعل حراري بحت). نعرف الحرارة النوعية لجسم ما بنفس الطريقة ونلاحظ أن الحرارة النوعية تتوقف على الظروف التي سخن فيها الجسم. نفرق بصورة عامة بين الحرارة النوعية في ضغط ثابت أو في حجم ثابت عندما تكون النظمة في حالة شبه سكونية حيث تصح العلاقة (1.17) ولدينا إذاً

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial E}{\partial S}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \qquad (1.19)$$

ونكتب عندئذ نظراً لـ (1.4)

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \qquad (1.20)_V$$

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \qquad (1.20)_P$$

لا تصح هاتان العلاقتان عندما لا تكون النظمة في حالة شبه سكونية رغم بقاء درجة الحرارة أو الضغط على حالهما (ذات القيمة في كل أجزاء النظمة وعلى كل عناصر السطح المحيط بها). وهذا ما يحصل عند وقوع تفاعلات كيميائية في مزيج متجانس من المواد المختلفة، وهي تفاعلات غير عكوسة ترتفع فيها قيمة الأنتروبية بغض النظر عن كمية الحرارة التي تتلقاها النظمة، أي أن

$$\frac{dQ}{dt} < T\frac{dS}{dt}$$

ونعمم هذه العلاقة من أجل أي سيرورة غير عكوسة بين حالتي توازن ترموديناميكي ونكتب

$$\Delta Q < T\Delta S \qquad (1.18)'$$

نحسب الحرارة النوعية بالنسبة لمول واحد من الجسيمات المكونة للنظمة الغازية ونكتب الحرارة النوعية الكلية على الشكل

$$C = \nu c$$

حيث ν عدد المولات و c الحرارة النوعية للمول : رفع درجة حرارة المول درجة حرارة مطلقة واحدة. إن التفريق بين الحرارة النوعية في حجم ثابت وفي ضغط ثابت مهم في حالة الغازات.

لندرس هذا الفرق في حالة الغاز الكامل. إنه تعريفاً الغاز الذي يخضع لقانون ماريوط التجريبي $PV = C$، C مقدار ثابت، عندما تكون درجة الحرارة ثابتة وتحديداً إلى قانون شارل (أو غي لوساك)

$$PV = CT \qquad (1.21)$$

و C مقدار ثابت هنا أيضاً.

تسمى هذه المعادلة معادلة الحالة أو المعادلة المميزة. لنلاحظ انطلاقاً من كون dE تفاضلاً تاماً في (1.11) أنه من الممكن بتحولات لوجاندر الانتقال من معادلة السطح $E = E(S, V)$ إلى معادلة المستوي المماس انظر (I.6.§4.4) $\phi = \phi(T, P)$، الخ. أي أننا في كل الأحوال نكتب معادلة الحالة (معادلة السطح) بمتغيرين. إن T المعطاة هنا هي درجة الحرارة المطلقة التي عرفناها في (1.1) وللطرف الأيسر في (1.21) أبعاد طاقة وبالتالي فإن C في نظمة الوحدات التي نستعملها (أبعاد T هي أبعاد طاقة) غير ذات أبعاد.

إن معامل التمدد الحراري α ومعامل الانضغاط β متساويان في حال الغاز الكامل

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\frac{C}{P} = \frac{1}{T} = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \beta$$

يعطي حساب $\alpha = \beta$ في درجة الحرارة $0°C$ لـ T القيمة 273 أو بشكل أكثر تحديداً 273,15، أي أن سلم درجة الحرارة المطلقة هو

$$T = 273{,}15 + t(C°)$$

والصفر المطلق هو $-273{,}15\ C°$.

تأخذ (1.21) طابعاً عاماً عندما نكتبها من أجل حجم مول (هو نفسه من أجل كل الغازات الموضوعة في نفس الشروط الخارجية حسب قانون آفوغادرو) ونكتب القانون عندما نستعيض عن T الطاقة بـ kT حيث T الدرجة على الشكل

$$PV_{mol} = C'kT = RT \qquad (1.22)$$

حيث $C' = C\frac{V_{mol}}{V}$ و R ثابتة تعرف باسم ثابتة الغاز الكونية (العامة Universal)، أبعادها أبعاد طاقة عندما نقيس درجة الحرارة بأعداد دون أبعاد وتساوي في الظروف النظامية حيث الضغط يساوي 760سم من الزئبق أو $1{,}013\cdot10^6$ دينه/سم^2 وحجم المول $22{,}4\cdot10^3$سم^3 و $T = 273{,}15$ درجة سيلزيوس

$$R = \frac{1{,}013 \times 22{,}4\cdot10^9}{273{,}15}\ \text{دينه}\times\text{سم}$$

$$= 8{,}314\cdot10^7\ \frac{\text{أرغه}}{\text{درجة}\times\text{مول}}$$

ونكتب (1.22) من أجل عدد ما من المولات ν على الشكل

$$PV = \nu RT \qquad (1.22)'$$

لنكتب تفاضل الطاقة $E = E(T, V)$، آخذين (1.19) ومثيلتها من أجل ضغط ثابت بعين الاعتبار، على شكلين

$$dE_1 = \frac{\partial E}{\partial T}dT + \frac{\partial E}{\partial V}dV \equiv dQ - PdV$$ وتساوي $C_p dt$

ويفرض أن P ثابتة $\frac{\partial E}{\partial V}dV = -PdV$ فإن dQ في هذه العلاقة هي $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P dT$

$$dE_1 = C_p dT - PdV$$

ولكنه أيضاً، عندما يكون الحجم ثابتاً

$$dE_2 = C_V dT$$

إنه بطبيعة الحال نفس التفاضل بتفسيرين مختلفين :

$$dE_1 = dE_2$$

ثم إن $PdV = \nu RdT$ أي أن

$$C_V dT = C_P dT - \nu RdT$$

أو

$$C_P - C_V = \nu R$$

ونكتبها من أجل مول واحد

$$c_P - c_V = R \qquad (1.23)$$

نرمز للنسبة بين هاتين الحرارتين النوعيتين (من أجل مول واحد) بـ γ ونكتب العلاقة السابقة على الشكل

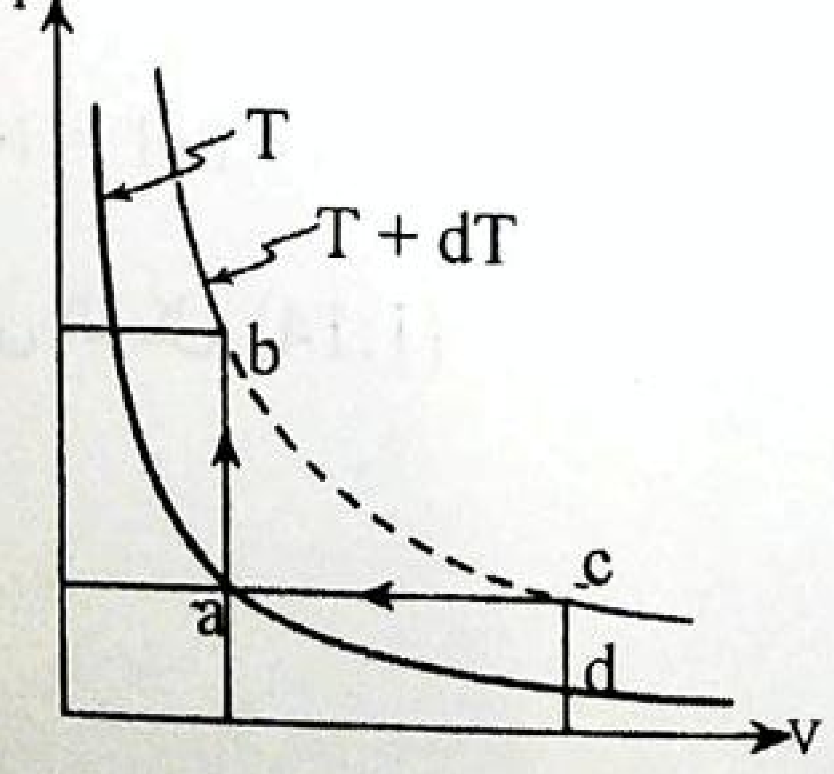
$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = 1 + \frac{R}{c_V} \qquad (1.23)'$$

إن المعادلة (1.22) هي معادلة فرع قطع زائد في المستوى (P, V) عندما تكون درجة الحرارة T ثابتة (ونقول عن التحولات على هذا الفرع إنها تحولات متساوية درجة الحرارة Isothermal) ويقابل الفرع طاقة E، ذلك أن تجربة جول التاريخية تبين من جهة أخرى أن تمدد الغاز تمدداً حراً لا يغير درجة الحرارة، أي أن الطاقة $E(T, V)$ تابعة لـ T وحدها وهذا ما سنبرهنه في القضية 3 من الفصل الثالث $E = E(T)$. يقابل الفرع المجاور من أجل $T + dT$ الطاقة $E + dE$. والتفاضل التام ممثل إما بالانتقال من a إلى b بحجم ثابت أو من a إلى c بضغط ثابت، الشكل.2. تمثل النقطتان b و c نفس الحالة النهائية، نفس الطاقة؛ ولدينا، للانتقال من الطاقة E إلى طاقة تختلف عنها بالمقدار المنتهي ΔE بدلاً عن dE :

$$\Delta E = \int_a^b dE = \int_a^c dE = -\int_c^a dE$$

وبالتالي

$$\oint = \int_c^a + \int_a^b = 0$$



الشكل.2

يمكن الانتقال من النقطة c إلى النقطة d على المخطط بعزل الغاز حرارياً وتمديده تمدداً كظوماً ينقص درجة حرارته من $T + dT$ إلى T. لدينا في هذه الحالة

$$0 = dQ = dE - dW = \nu c_v dT + PdV \quad ; \quad dT = -\frac{PdV}{\nu c_v}$$

لكن '(1.22) ترينا أن

$$PdV + VdP = \nu\, RdT = -\frac{RPdV}{c_v}$$

وبتقسيم الطرف الأول والثالث على PV نجد

$$\frac{dV}{V}\left(1 + \frac{R}{c_v}\right) + \frac{dP}{P} = 0$$

وبالتكامل، بأخذ '(1.23) بعين الاعتبار نجد

$$\gamma LnV + LnP = \text{ثابت}$$

أو، بفرض γ ثابتة، وهو ما سنتحقق منه بعد قليل، نحصل على قانون لابلاس الذي يميز التحولات متساوية الأنتروبية isoentropique (التحول كظوم)

$$PV^{\gamma} = \text{ثابت} \qquad (1.26)$$

<u>ملاحظة</u> :

انطلقنا في معالجة الغاز الكامل، على غير عادتنا، من قوانين بول–ماريوط، وغي لوساك–شارل، وجول–طومسون التجريبية لأنها احتلت حيزاً كبيراً في دراسة الترموديناميك منذ نشأته وحتى أواخر القرن التاسع عشر قبل أن يأخذ الميكانيك الإحصائي مكانه الطبيعي في دراسة الخواص الجهرية. نشتق هذه القوانين التجريبية من حسابنا للأنتروبية ومن تعريفنا للمقادير الترموديناميكية كقيم وسطية للمقادير التي تعين حالة الجسيمات الجهرية. أعطينا في '(1.(2.7)) صيغة تقريبية لعدد الحالات المتاحة لغاز كامل وحيد الذرات تبين أنه جداء V^N بدالة تابعة للطاقة $\chi(E)$: $\chi(E) = BE^{3N/2}$. نكتب الأنتروبية المعرفة في ((1.(4.4)) على الشكل

$$S = Ln\Gamma = NLnV + Ln\chi(E) + \text{ثابتة}$$

كتبنا العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة على الشكل (1.14)

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$$

التي تعطينا من أجل الغاز الكامل

$$\frac{\partial S}{\partial V}=\frac{\partial S}{\partial LnV}\frac{\partial LnV}{\partial V}=\frac{N}{V}$$

ومنه قانون الغاز الكامل

$$PV=NT$$

أو عندما نحسب T بدرجة الحرارة

$$=NkT$$

حيث T (أو kT) هي درجة الحرارة الموجبة التي عرفناها في (1.1) والتي لا تتوقف على اختيار سلم ما. إنها درجة الحرارة المطلقة.

كما أن عدد الجسيمات هو $N=\nu N_a$ وبالتالي فإن

$$PV=P\nu V_{mol}=\nu\, N_a kT$$

ونتحقق من القانون التجريبي إذا كانت الثابتة الكونية R المعرفة في (1.22) مساوية لـ $N_a k$

$$R=N_a k=\frac{6{,}02252\cdot10^{23}}{\text{مول}}\cdot 1{,}38054\cdot10^{-16}\cdot\frac{\text{أرغة}}{\text{درجة حرارة}} \qquad (1.27)$$

$$=\frac{8{,}3143\times10^{7}\ \text{أرغه}}{\text{درجة}\times\text{مول}}$$

وهي القيمة التي وجدناها أعلاه.

نرى كذلك باشتقاق S بالنسبة للطاقة أن هذا المشتق مستقل عن الحجم

$$\frac{1}{T}=\frac{\partial S}{\partial E}=\frac{\partial Ln\chi(E)}{\partial E}$$

أي أن $T=T(E)$ ، $E=E(T)$.

وهذا ما يتفق مع تجربة جول–طومسون ومع تعريفنا للغاز الكامل : إن تمدد الغاز، توسيع الحجم يكبر المسافة بين الجسيمات ويغير بالتالي الطاقة الكامنة بينها؛ ولكن الغاز الكامل غاز مثالي طاقة جسيماته طاقة حركية بحتة ولا توجد طاقة كامنة تابعة للمسافة بين الجسيمات لكي تتأثر بتغيرها.

لنعد إلى صيغة $\chi(E)$ في ('(2.7)،1) في حساب عدد الحالات المتاحة $\Gamma(E)$ لغاز كامل وحيد الذرة

$$\Gamma(E)=BV^{N}E^{3N/2}$$

$$S=Ln\Gamma=LnB+NLnV+\frac{3N}{2}LnE$$

ومنه

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3N}{2}\frac{1}{E}$$

و E عندما نكتب T كدرجة حرارة

$$E = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}\nu N_a kT = \frac{3}{2}\nu RT$$

وبالعودة إلى تعريف الحرارة النوعية $dE = C_V dT$ نرى أن

$$c_V = \frac{3}{2}R = 12.47 \frac{\text{جول}}{\text{درجة} \times \text{مول}}$$

ومن (1.23)

$$c_P = \frac{5}{2}R$$

و

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{5}{3} = 1.667$$

تتفق هذه القيم مع القيم المقيسة للهليوم والآرغون في درجة الحرارة 15°C والضغط ضغط جوي واحد. ولكنها تختلف اختلافاً كبيراً من أجل الغازات الأخرى حيث تدخل درجات حرية جديدة (اهتزاز ودوران) في الحساب.

6.1- قياس درجة الحرارة المطلقة

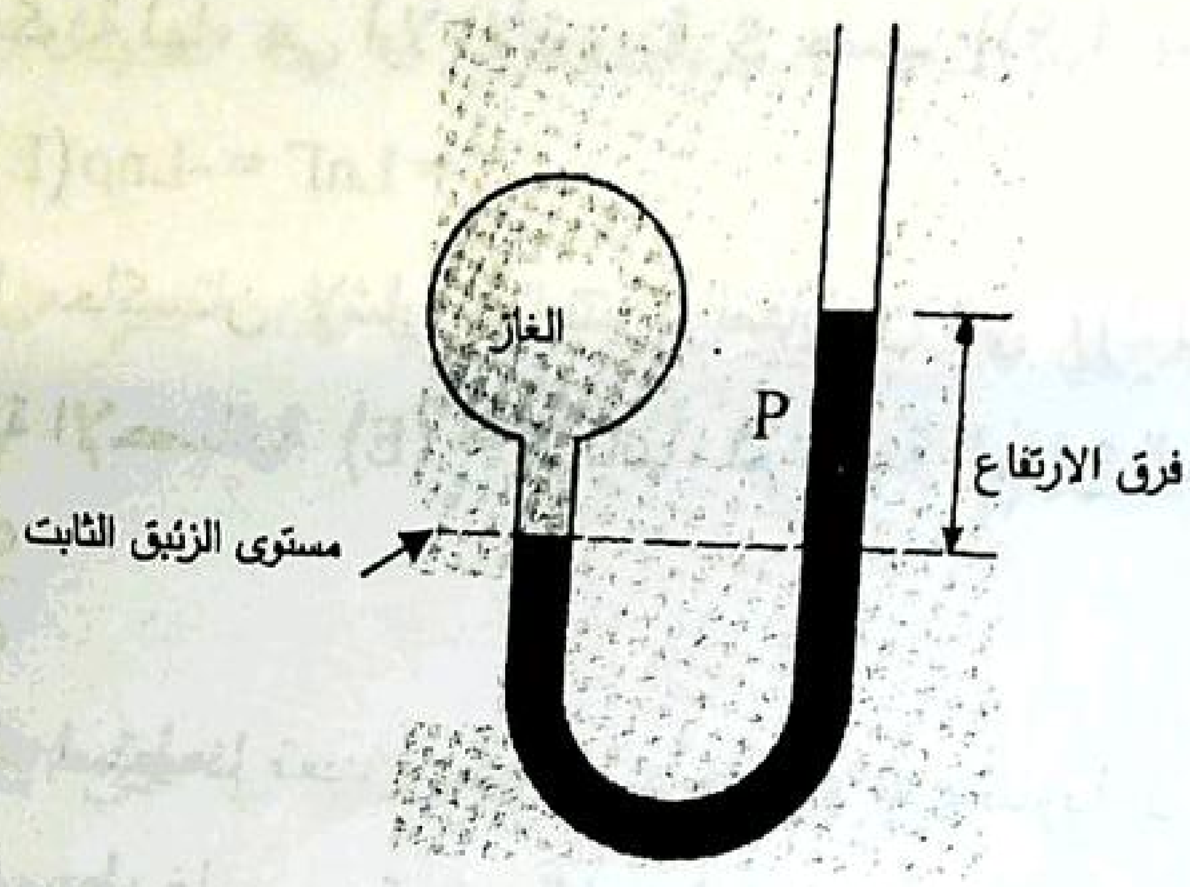
يتيح لنا قانون الغاز الكامل قياس درجة الحرارة المطلقة، مقارنة درجتي حرارة T_1، T_2 والقول إن إحداهما أكبر عدداً من المرات من الأخرى أي تعريفهما بعدد موجب (أبعاده أبعاد طاقة أو بدون أبعاد عندما نقيس الطاقة بـ kT) ونختار ميزان حرارة غازي في حجم ثابت، الوسيط الترمومتري هو الضغط. نضعه في جوار نظمة A حتى يحصل التوازن الحراري وضغط الغاز هو P_A ثم ضغطه في جوار نظمة أخرى B حيث يقع التوازن في ضغط P_B. لدينا

$$\frac{P_A \cancel{V}}{P_B \cancel{V}} = \frac{T_A}{T_B} \qquad (1.28)$$

حيث T_A و T_B هما درجتا الحرارة المطلقة للنظمتين A و B. يمثل، الشكل.3، مخططاً لميزان حرارة في حجم ثابت. يجب للتأكد من بقاء هذه النسبة ثابتة التأكد من أن الغاز المستعمل غاز كامل، أي أنه ممدد بما فيه الكفاية والقيام بتكرار قياس $\frac{P_A}{P_B}$ بوضع

$$\lim_{v \to 0} P_A/P_B \rightarrow \text{ثابت}$$

حيث v عدد المولات المكونة للحجم.



الشكل.3

يعاير ميزان الحرارة بوضعه في تماس مع نظمة مؤلفة من خليط لأطوارها الثلاثة، الغازية والمائعة والصلبة، من بخار الماء والماء والجليد على سبيل المثال. يطلق على هذه الحالة الجهرية اسم النقطة الثلاثية للماء. سبب هذا الاختيار هو وجود درجة حرارة وضغط محددين بدقة لهذه النقطة. ثم إنه من السهل استعادتها. تعطى لدرجة الحرارة هذه القيمة $T_t = 273{,}16$ (t من triple النقطة الثلاثية) المختلفة قليلاً عن القيمة 273,15 التي اخترناها كدرجة حرارة خليط الماء والجليد في تعريف سلم سيلزيوس ولدينا من (1.28) عندما نرمز لضغط ميزان الحرارة بحجم ثابت في هذه النقطة بـ P_t

$$T_A = 273{,}16 \, \frac{P_A}{P_t}$$

ونقول إننا نقيس درجة الحرارة في سلم كلفين Kelvin، بدرجات الحرارة °K. نعود إلى (1.22) لنقيس R

$$R = \frac{P_A V_{mol}}{T_A} = \frac{P_t \times V_{mol}}{273{,}16}$$

و

$$\frac{R}{N_a} = k$$

1.2- المستودع الحراري

رأينا في الفقرة السابقة أن المقادير الترموديناميكية، تلك التي تعين الحالة الجهرية للنظمة بدون الدخول في تفاصيل حالة الجزيئات المكونة لها، هي أولاً الأنتروبية S حسب ((1.(4.4,5)

$$S = \ln\Gamma = -\ln\rho(E) = \alpha + \beta E \qquad (2.1)$$

حيث إشارتا α و β هنا معاكستان لإشارة الثابتتين المقابلتين في ((1.(2.12) وهي الطاقة E التي طابقناها مع الطاقة الوسطية الإحصائية $E = \langle E \rangle$ ثانياً، ثم درجة الحرارة المطلقة التي عرفناها بـ

$$\frac{dE}{dS} = \frac{1}{\beta} = T$$

ثالثاً وهي الموجبة دوماً، وقد استطعنا تعيين سلم لها بأخذ 0°C مساوية لـ 273,16 درجة حرارة مطلقة (كلفين K) وأخيراً الحجم كوسيط خارجي متميز والضغط انطلاقاً من مفهوم القوة العامة الإحصائية. إن المقادير الخمسة S، E، T، V، P هي المقادير الترموديناميكية الأساسية التي يقوم عليها علم الترموديناميك قبل الانطلاق في دراسته من الميكانيك الإحصائي.

تنقسم هذه المقادير إلى فئتين، إحداهما شدية (Intensive) بمعنى أنه لا معنى لجمعها كدرجة الحرارة أو الضغط P : إذا كانت درجة حرارة جزء من النظمة A تساوي T ودرجة جرارة جزء آخر يساوي T' فلا معنى للقول إن درجة حرارة الجزئين معاً هي T + T' وكذا الأمر بالنسبة للضغط، والأخرى امتدادية (Extensive) : إن طاقة الجزئين معاً تساوي لمجموع طاقتيهما وأنتروبيتهما تساوي لمجموع الأنتروبيتين (حالتهما المتاحة هي جداء الحالتين المتاحتين) وكذا حجمهما ومن ثم الحرارة النوعية لحجم معين أو لكتلة معينة (1 غرام) ولكن الحرارة النوعية لمواد مختلفة ليست امتدادية وإنما شدية.

عرفنا كمية الحرارة منذ البداية بكونها الطاقة التي تتبادلها نظمتان عندما تبقى الوسطاء الخارجية ثابتة. لا تكتسي والحال هذه مناقشة كنه كمية الحرارة إلا أهمية تاريخية لا نتعرض لها هنا؛ ولا إلى تجربة جول التي تحدد المعادل الميكانيكي للحريرة بإسقاط جسم وتغيير طاقته الكامنة مقابل تحريك دولاب التغديف الذي يسخن الماء بالاحتكاك. نكتب دوماً Q بالجول ولا نكتبها على الشكل JQ كما تفعل كتب الترموديناميك التقليدية.

لنضف أننا تعاملنا في دراستنا لنظمة جهرية A تارة على أنها نظمة معزولة طاقتها ثابتة ونظرنا إلى حالة نظمات جزئية منها، جهرية هي أيضاً متغيرة الطاقة وتارة على أنها جزء صغير نسبياً متفاعل مع نظمة أخرى أكبر منه بكثير سميناها المستودع الحراري أو المحم A' وإلى النظمة الكلية A^* المكونة من كليهما $A^* = A + A'$ كنظمة معزولة. وجهتا النظر هذه متكافئتان تماماً في الدراسة الإحصائية ولكن مفهوم المستودع الحراري مفضل في دراسة المبدأ الثاني للترموديناميك مع أن مفهوم المحم مفهوم نسبي فالغرفة على سبيل المثال محم بالنسبة لفنجان قهوة موضوع على أريكة فيها وهو نفسه محم بالنسبة لقطعة سكر موضوعة فيه، كما أن الجو المحيط بالسيارة – بيئة المدينة كلها – محم بالنسبة للغاز المنبعث من محركها.

إن درجة حرارة المستودع الحراري ثابتة تقريباً نظراً لكبره أياً كانت كمية الحرارة Q' التي يتبادلها مع النظمة A، نعبر عن ذلك بكتابتنا أن

$$\left|\frac{\partial \beta'}{\partial E'} Q'\right| << \beta' \qquad (2.2)$$

حيث وضعنا Q' في الطرف الأيسر حتى نستطيع مقارنة مقادير لها نفس الأبعاد.

إن β' معرفة بـ (2.1) $\beta' = \frac{\partial Ln\Gamma'}{\partial E'}$؛ E' هي $\langle E' \rangle$، نعلم، من جهة أخرى، أن $\Gamma' \sim E'^{N'}$ و $\beta' = \frac{N'}{E'}$، $\frac{\partial \beta'}{\partial E'} = -\frac{N'}{E'^2} = -\beta' E'^{-1}$. وبملاحظة أن القيمة العظمى لـ Q' المتبادلة مع A هي E، نرى أن (2.2) تأخذ الشكل

$$\left|\frac{\beta'}{E'} E\right| << \beta' \qquad (2.2)'$$

أو

$$\frac{E}{E'} << 1$$

أما تغير أنتروبية المحم نتيجة هذا التبادل فنحسبها كما يلي

$$\Delta S' = Ln\Gamma'(E' + Q') - Ln\Gamma'(E') = \frac{\partial Ln\Gamma'}{\partial E'} Q' + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 Ln\Gamma'}{\partial E'^2} Q'^2 + \ldots$$

$$= \beta' Q' + \frac{1}{2}\frac{\partial \beta'}{\partial E'} Q'^2 + \ldots$$

والحد الثاني معدوم نظراً لـ (2.2). إذاً

$$\Delta S' = \frac{Q'}{T'} \qquad (2.3)$$

لا نستطيع كتابة علاقة من هذا الشكل من أجل A لأن درجة حرارتها متغيرة وكل ما نعرفه هو تفاضل S

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.4)$$ [2]

لنبين أخيراً بالحساب أن الطاقة الوسطية للنظمة A ، بوجود المحم 'A، المقابلة للحد الأقصى للاحتمال هي الطاقة الحقيقية، أي أن احتمال أخذ النظمة A طاقة أخرى مختلفة عنها يكاد يكون معدوماً، وبتعبير آخر أن النهاية العظمى للاحتمال حادة جداً.

لتكن النظمة $A^* = A + A'$ في حالة التوازن الترموديناميكي ولتكن $\Gamma(E)$ و $\Gamma'(E^* - E)$ عدد الحالات المتاحة للنظمتين A و 'A ومتساوية الاحتمال حسب تعريف التوازن الترموديناميكي وبالتالي فإن احتمال أخذ النظمة A القيمة E هو

$$P(E) = C\Gamma^*(E) = C\Gamma(E)\Gamma'(E^* - E) \quad (1)$$

حيث $E^* - E = E'$

$$LnP(E) = Ln\Gamma(E) + Ln\Gamma'(E') + LnC \quad (2)$$

لننشر كلاً من $Ln\Gamma$ و $Ln\Gamma'$ في جوار الطاقة $E = \tilde{E}$ المقابلة للنهاية العظمى لـ $P(E)$، ولنرمز لـ $E - \tilde{E}$ بـ η. لدينا

$$Ln\Gamma(E) = Ln\Gamma(\tilde{E}) + \left.\frac{\partial Ln\Gamma}{\partial E}\right|_{E=\tilde{E}} \eta + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial Ln\Gamma'}{\partial E^2}\right|_{E=\tilde{E}'} \eta^2 + \dots$$

إن المشتق الأول هو β والثاني $\frac{\partial \beta}{\partial E}$، نرمز له بـ $-\lambda$ ونكتب

$$Ln\Gamma(E) = Ln\Gamma(\tilde{E}) + \beta\eta - \frac{1}{2}\lambda\eta^2 \quad (3)$$

ولدينا من أجل Γ' بملاحظة أن $E' - \tilde{E}' = -(E - \tilde{E}) = -\eta$ وبالرمز لـ $\frac{\partial \beta'}{\partial E'}$ بـ $-\lambda'$

$$Ln\Gamma'(E') = Ln\Gamma'(\tilde{E}') - \beta'\eta - \frac{1}{2}\lambda'\eta^2 \quad (4)$$

إن $\beta = \beta'$ في حالة التوازن. نجمع طرفي العلاقتين (3) و (4) لنجد

$$Ln\Gamma\Gamma' = Ln\Gamma(E) + Ln\Gamma'(E') = Ln\Gamma(\tilde{E}) + Ln\Gamma'(\tilde{E}') - \frac{1}{2}(\lambda + \lambda')\eta^2$$

وبالعودة إلى (2) نحصل على

$$LnP(E) = LnP(\tilde{E}) - \frac{1}{2}(\lambda + \lambda')\eta^2 \quad (5)$$

إن $\Gamma(E)$ كما رأينا هي من الشكل $\Gamma(E) \sim E^N$ و

$$\lambda = -\frac{\partial \beta}{\partial \tilde{E}} = \frac{N}{\tilde{E}^2} > 0 \quad (6)$$

[2] أعطيت هذه العلاقة كتعريف للأنتروبية في الترموديناميك الظواهري قبل وضع قواعده القائمة على الميكانيك الإحصائي؛ dS تفاضل تام : $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ في التحولات العكوسة.

ولدينا علاقة مماثلة من أجل λ' حيث عدد الجزيئات المكونة للمستودع $N' >> N$.

نرمز لـ $\lambda + \lambda'$ بـ λ_0 ونكتب من (5)

$$P(E) = P(\tilde{E})\, e^{-\frac{1}{2}\lambda_0 (E-\tilde{E})^2} \qquad (7)$$

إن λ_0 موجب حتماً بغض النظر عن الشكل (6) الذي أعطيناه لـ λ و λ' وإلا فلن يقابل $P(\tilde{E})$ النهاية العظمى للاحتمال. هذا يعني أيضاً أن كلاً من λ و λ' موجبان، ذلك أنه من الممكن اختيار نظمة A' يصح من أجلها $\lambda' << \lambda$ و $\lambda \simeq \lambda_0$ و $\lambda \geq 0$؛ أو على العكس اختيار النظمة A، التي يصح من أجلها $\lambda << \lambda'$ و $\lambda' \simeq \lambda_0$ و $\lambda' \geq 0$. لنلاحظ أن إشارة المساواة تقع في ظروف استثنائية في حالة خليط من الماء والجليد على سبيل المثال في حال التوازن. إن إضافة طاقة للنظمة تذيب جزءاً من الجليد بدون تغيير درجة الحرارة وبالتالي فإن $\lambda = -\frac{\partial \beta}{\partial E} = 0$.

يصبح الاحتمال $P(E)$ صغيراً جداً أمام القيمة العظمى $P(\tilde{E})$ عندما تبتعد الدالة الغاوصية عن مجال قيمها الكبرى المتمثلة بالمتراجحة $\frac{1}{2}\lambda_0 |E - \tilde{E}|^2 << 1$ أي عندما نبتعد عن مجال الطاقة $\Delta E = |E - \tilde{E}| >> \lambda_0^{-1/2}$. نرى من (7) أن نسبة هذين الاحتمالين تصل إلى النصف من أجل $\Delta E = \lambda_0^{-1/2}$ عندما نتوقف في نشر الدالة الأسية عند الحد الثاني

$$\frac{P(E)}{P(\tilde{E})} = 1 - \frac{1}{2}\lambda_0 \Delta E^2$$

إلا أن $\lambda = \lambda_0$ حسب (6) هو $\frac{N}{\tilde{E}^2}$ ومنه

$$\Delta E \simeq \frac{\tilde{E}}{\sqrt{N}}$$

والانحراف النسبي عن الطاقة الوسطية $E = \tilde{E}$ الذي يخفض قيمة الاحتمال إلى النصف هو

$$\frac{\Delta E}{E} \simeq \frac{1}{\sqrt{N}} \simeq 10^{-12}$$

حيث أخذنا عدد آفوغادرو كعدد الجزيئات.

2.2- المبدأ الأول

يكاد المبدأ الأول في الترموديناميك لا يعدو كونه تكراراً لمبدأ انحفاظ الطاقة الذي درسناه في الميكانيك والناتج عن تجانس الزمان، عن عدم تغير قوانين الميكانيك نتيجة الانسحاب الزماني : $t \rightarrow t + t_0$. يعبر رياضياً عن هذا الانحفاظ بالقول إن تغير الطاقة بين حالتين 1 و 2 مستقل عن الطريق المتبعة أو إن dE تفاضل تام. الاستقلال عن الطريق ناتج عن كون الطاقة الحركية التي هي تكامل العمل الابتدائي، جداء القوة بالانتقال

$$\Delta T = \int_1^2 m\frac{d\vec{v}}{dt}d\vec{r} = \int_1^2 m\vec{v}d\vec{v} = \left[m\frac{v^2}{2}\right]_1^2$$

مستقلة عن الطريق، وعن كون القوة مشتقة من كمون، عن كون الطاقة الكامنة تابعة للوضع وحده $\vec{F} = -\vec{\nabla}U$.

نميز حالة التوازن الجهرية لنظمة ما بالقول إن طاقتها ثابتة عندما تكون معزولة. و E هي الطاقة الوسطية الإحصائية $\langle E \rangle$.

$$E = \text{ثابت}$$

إن الطاقة الداخلية لنظمة معزولة ثابتة.

وعندما لا تكون النظمة معزولة بل متفاعلة ترموديناميكياً مع ما يحيط بها فإن تغير طاقتها هو ((1.(3.5))

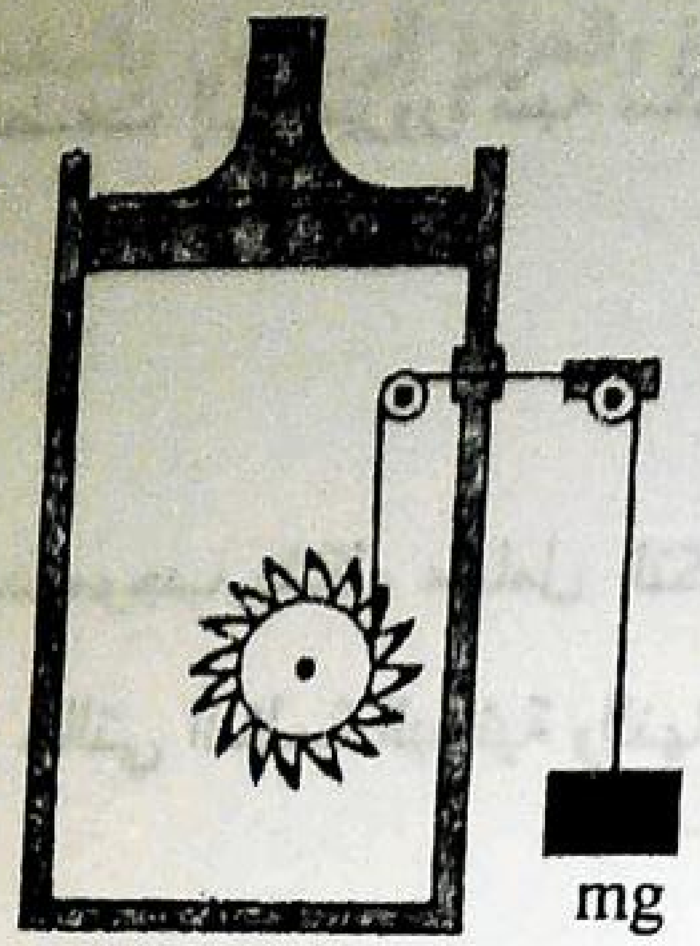
$$\Delta E = -\Delta W + \Delta Q \qquad (2.5)$$

حيث $\Delta W > 0$ هنا هو العمل الذي تنتجه النظمة و ΔQ هي كمية الحرارة التي تتلقاها، التي تمتصها. لنلاحظ أنه من الممكن كتابة ازدياد القيمة على الشكل $\Delta E = \Delta W' + \Delta Q$، كما فعلنا في ((1.(3.5)) وهو شكل أكثر تناظراً حيث $\Delta W'$ و ΔQ هما ما تتلقاه النظمة وقد يكونا موجبين أو سالبين، إلا أننا نفضل الشكل الأول تهميداً للمبدأ الثاني : تنتج النظمة عملاً مقابل كمية الحرارة التي تتلقاها : $0 = -\Delta W + \Delta Q$ $\Delta Q = \Delta W > 0$.

عندما تكون النظمة معزولة حرارياً فإن

$$\Delta E = -\Delta W$$

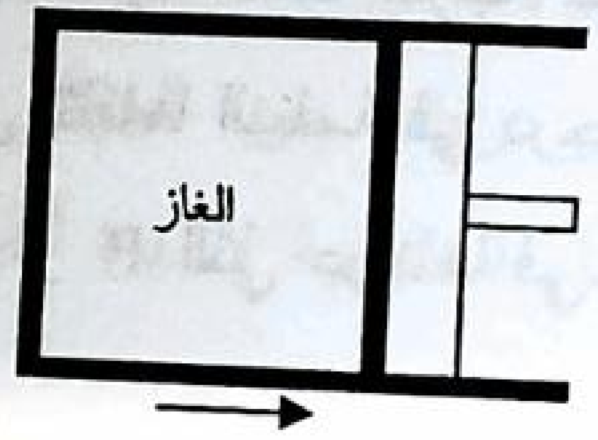
أي أن العمل الذي تتبادله النظمة مع الوسط الخارجي مستقل عن السيرورة، عن الطريق المتبعة. يمكننا على سبيل المثال أخذ أسطوانة معزولة حرارياً تحوي سائلاً ودولاب تغديف، الشكل.4، يقوم الوسط الخارجي بعمل تتلقاه النظمة بالضغط على المكبس وإنقاص حجم السائل أو بتدوير دولاب التغديف بواسطة ثقل خارجي mg يهبط مسافة h. تنتقل النظمة في السيرورة الأولى من (P_1, V_1) إلى (P_2, V_2) وتكتسب نفس الطاقة mgh التي تحصل عليها في السيرورة الثانية : ترتفع درجة حرارتها بنفس المقدار؛ وترتفع كذلك بنفس المقدار إذا مزجنا بين السيرورتين : إذا ضغطنا على المكبس من (P_1, V_1) إلى $(P_2, V_{2'})$ حيث $V_2' > V_2$ وهبطنا الثقل مسافة $h' < h$ تقابل الانتقال من $(P_2, V_{2'})$ إلى (P_2, V_2). لنلاحظ أن السيرورة الثانية، رفع درجة حرارة السائل (الماء) بتحويل العمل mgh إلى احتكاك وبالتالي إلى حرارة هي تجربة جول التاريخية لإثبات التكافؤ بين الحرارة $\Delta Q = C\Delta T$ (حيث C الحرارة النوعية للسائل) والطاقة الميكانيكية.



الشكل.4

لنفرض أن النظمة A هي غاز محصور في أسطوانة والوسط الخارجي 'A هو المكبس والغلاف الذي يعزل A حرارياً، الشكل.5 . ولنفرض سيرورة تمدد الغاز شبه سكونية. لدينا

$$dE = -PdV$$



الشكل.5

$E_2 - E_1 = -\int_1^2 p(V)dV$ ، وفي حال الضغط الثابت في حالة التمدد $dV > 0$ ، dW تفاضل تام :

$$\Delta E = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_1 - V_2) < 0$$

أما عندما تكون النظمة معزولة ميكانيكياً فإن dQ تفاضل تام وكمية الحرارة التي تتلقاها النظمة مستقلة عن السيرورة ولا تتوقف إلا على فرق الطاقة $E_2 - E_1$ بين الحالتين الأولى والثانية.

يبين المبدأ الأول إذاً تكافؤ الحرارة والعمل، لكنه تكافؤ في اتجاه واحد : تحول العمل إلى حرارة.

3.2– المبدأ الثاني

طبع المبدأ الأول حالة التوازن الجهرية لنظمة ما بطاقتها الداخلية الثابتة، أما المبدأ الثاني فيميزها بأنتروبيتها S التي درسنا خواصها الإحصائية وينص على ما يلي :

أ – عندما تتعرض نظمة معزولة حرارياً إلى سيرورة ما فسيؤدي ذلك إلى ازدياد أنتروبيتها (2.6)

$$\Delta S \geq 0$$

ب- أما إذا لم تكن معزولة حرارياً وخضعت إلى سيرورة شبه سكونية تلقت خلالها كمية الحرارة dQ فإن ازدياد الأنتروبية هو

$$dS = \frac{dQ}{T} \qquad (2.7)$$

حيث T درجة حرارة النظمة، وهو عدد موجب يشكل معامل التكامل من أجل dQ : إنه المقدار الذي يجعل $\frac{dQ}{T}$ تفاضلاً تاماً؛ لتكن i و f حالتي النظمة البدائية والنهائية. لدينا من (2.7)

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} \qquad (2.7)'$$

لابد من الإلحاح على الطبيعة شبه السكونية للسيرورة في حساب التكامل، على التغير البطيء للوسطاء بالنسبة لزمن الارتخاء وبالتالي على بقاء النظمة قريبة من حالة التوازن في كل لحظة من لحظات الانتقال من الحالة i إلى الحالة f : تحريك المكبس ببطء شديد إذا ما أردنا تغيير الحجم أو وضع النظمة A على التوالي في تماس مستودعات حرارة عديدة مختلفة درجة الحرارة إذا ما أردنا تغيير درجة الحرارة. لنفرض أن حالة النظمة الجهرية معينة تماماً بدرجة حرارتها، أي أن الوسطاء الأخرى كالحجم والضغط مثلاً ثابتة. إن كمية الحرارة التي تتلقاها النظمة في درجة حرارة معينة T' هي $C(T')\Delta T'$ حيث C هي الحرارة النوعية للنظمة بثبات V أو P التي عرفناها في (1.20).

يأخذ التكامل '(2.7) عندئذ الشكل التالي

$$S(T_f) - S(T_i) = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C(T')dT'}{T'} \qquad (2.8)$$

والشكل الأبسط عندما تكون الحرارة النوعية ثابتة :

$$S(T_f) - S(T_i) = CLn\frac{T_f}{T_i} \qquad (2.9)$$

لنلاحظ أنه من الضروري، لكي يكون التكامل (2.8) متقارباً من أجل $T_i = 0$، أن تتناهى C إلى اللانهاية من أجل $T \to 0$؛ وهو أمر محقق تجريبياً.

علينا الآن لتحديد مضمون المبدأ الثاني العودة إلى المنشأ التاريخي للترموديناميك، إنه منشأ عملي بحت هو دراسة الآلات الحرارية التي ولدت الثورة الصناعية في القرن التاسع عشر. وهكذا فإن أول نص للمبدأ الثاني هو نص مهندسين وضعه سادي كارنو Sadi Carnot عام 1824. رأينا منذ قليل أنه من السهل تحويل العمل الميكانيكي إلى حرارة بواسطة جهاز ما نرمز له بـ M؛ إنه على سبيل المثال دولاب التغذيف المتحرك بفعل هبوط ثقل أو أي وسيلة أخرى لتسخين السائل – الذي نعتبره كمستودع حرارة ونرمز له بـ T–، كالمقاومة الكهربائية، على سبيل المثال، حيث العمل عمل كهربائي؛ والسؤال المطروح هو عما إذا كان من الممكن تحويل الحرارة إلى عمل ؟ عما إذا كان من الممكن تصور جهاز M نسميه الآلة الحرارية ينتج عملاً مقابل ما يتلقاه من محم : جزءاً من طاقته الداخلية على شكل حرارة ؟ نمثل

هذين التحولين، تحول العمل إلى حرارة والحرارة إلى عمل بالمخططين التاليين a، b على الترتيب، الشكل.6.

الشكل.6

والمراد طبعاً هو أن تستمر الآلة الحرارية بالعمل، ولذا فمن الأهمية بمكان الإشارة إلى أن كمية الحرارة q في الحالة b ممتصة من المحم وليست صادرة مباشرة عن الجهاز M وإلا لما أمكن للجهاز أن يعود إلى نفس الحالة البدائية التي كان عليها والاستمرار بالعمل بشكل مستمر "دوري" : امتصاص كمية حرارة والقيام بعمل. وبصورة أعم يجب ألا تتغير درجات حرية الجهاز M، أن تبقى أنتروبيته ثابتة. إن ما يقوم به محرك السيارة M هو تغيير الوسطاء الخارجية لأجهزة أخرى، دواليب السيارة، ولكن M يبقى في نفس الحالة الجهرية في نهاية الدورة.

إن ما يعنيه السؤال المطروح هو عما إذا كان من الممكن امتصاص جزء من طاقة المستودع الحراري الداخلية، حيث الطاقة موزعة توزيعاً عشوائياً بين مختلف جزيئاته ومختلف درجات حريته وتحويلها إلى طاقة مرتبطة بدرجة حرية واحدة، ضغط المكبس مثلاً ؟ إن الحالة المثالية المبتغاة هي أن تتحول كمية الحرارة q الممتصة في بدء الدورة إلى عمل w بشرط بقاء الطاقة الداخلية E لـ M دون تغيير في نهاية الدورة، أن تبقى الآلة الحرارية في نفس الحالة الجهرية. نستخلص من المبدأ الأول (2.5) أن

$$w = q \qquad (2.10)$$

هذه الآلة الحرارية المثالية مستحيلة[3] : يستحيل العمل بدورة تمتص فيه الآلة حرارة من المستودع الحراري وتقوم بعمل مكافئ لها بدون أن يطرأ أي مفعول آخر. ذلك أن التحول a) تحول غير عكوس، رفع عدد الحالات المتاحة للنظمة وبالتالي أنتروبيتها والتحول b) هو التحول المعاكس المستحيل للتحول a) أو إنه التحول ذو الاحتمال اللامتناهي في الصغر كما رأينا في مثال احتلال الغاز عند تمدده الحجم V_f واستحالة العودة إلى الحجم V_i. وباختصار إن التحول b) يتناقض مع المبدأ الثاني للترموديناميك لأن أنتروبيته متناقصة وليست متزايدة.

---

[3] وهذا ما يُعبر عنه بالقول باستحالة إنشاء جهاز يحقق الحركة المستديمة من النوع الثاني؛ في حين يُعبر المبدأ الأول عن استحالة الحركة المستديمة من النوع الأول (بدون نفاد الطاقة).

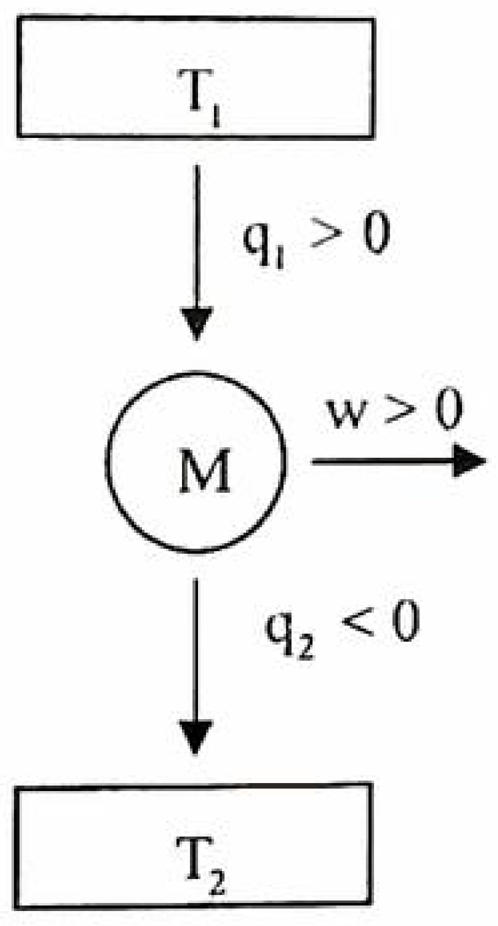
لنفرض أن أنتروبية الحالة b) متزايدة أي أننا لا نعلم شيئاً عن كون التحول a) غير عكوس ولننظر إلى ما يترتب على هذه الفرضية. قلنا إن إنتروبية M ثابتة حتى تتمكن الآلة من العمل الدوري وتغير الأنتروبية الوحيد خلال الدورة هو تغير أنتروبية المحم، إنها $\frac{-q}{T_1}$، حيث -q هي كمية الحرارة التي تلقاها المحم و T_1 درجة حرارته وهي حسب فرضنا موجبة

$$\frac{-q}{T_1} \geq 0$$

نرى بأخذ العلاقة (2.10) بعين الاعتبار أن

$$\frac{q}{T_1} = \frac{w}{T_1} \leq 0$$

يستحيل إذاً على الآلة المثالية أن تنتج عملاً موجباً. وبالتالي يستحيل تصميم آلة حرارية مثالية؛ هذا هو النص الذي صاغه كلفين للتعبير عن المبدأ الثاني. علينا إذاً البحث عن وسيلة نعوض فيها تناقص الأنتروبية في الحالة b لإنتاج العمل الموجب ونجعل الأنتروبية الجديدة متزايدة. نضيف محماً آخر إلى النظمة b) درجة حرارته ولنرمز لها بـ T_2، أصغر من درجة الحرارة المحم الأول T_1، يتلقى كمية من الحرارة $q_2 > 0$ الموجبة من الآلة الحرارية بحيث تكون الأنتروبية الكلية متزايدة – محققة للمبدأ الثاني. نمثل هذه الحالة بالمخطط التالي، الشكل.7.



الشكل.7

لدينا حسب المبدأ الأول حيث طاقة M ثابتة

$$0 = q_1 - w - q_2 \qquad (2.10)'$$

و ΔS الذي يجب أن يكون موجباً هو

$$\Delta S = \frac{-q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} \geq 0 \qquad (2.11)$$

التي نكتبها بأخذ '(2.10) بعين الاعتبار : $q_2 = q_1 - w$

$$\Delta S = \frac{-q_1}{T_1} + \frac{q_1 - w}{T_2} \geq 0$$

أو

$$q_1\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \geq \frac{w}{T_2} \qquad (2.12)$$

ومنه

$$\eta = \frac{w}{q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad (2.13)$$

تعريف 3 :

يطلق على هذه النسبة التي رمزنا لها بـ η اسم مردود الآلة الحرارية وهو أقل من الواحد على الدوام.

إنه حسب '(2.10)

$$\eta = \frac{q_1 - q_2}{q_1} < 1$$

أضفنا المحم المساعد T_2 للحصول على أنتروبية متزايدة ولكن هذا تطلب منا عدم تحويل كل ما تتلقاه الآلة الحرارية من حرارة إلى عمل وإنما التخلي عن جزء منها إلى هذا المحم المساعد : إنه الثمن الذي ندفعه للحصول على أنتروبية متزايدة. إن المردود الأكبر هو عندما تصبح المتراجحة في (2.13) مساواة أي عندما يكون $\Delta S = 0$ والتحول شبه سكوني

$$\eta_{max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad (2.14)$$

هذا هو المردود الأعلى، المثالي، أما المردود الحقيقي فهو أصغر منه حتماً ويطلق اسم معامل الاستعمال على النسبة

$$\frac{\eta}{\eta_{max}} \qquad (2.14)'$$

يساوي المردود المثالي 1 عندما تكون درجة حرارة المحم المساعد، $T_2 = 0°K$، وهو أمر مستحيل التحقيق طبعاً. إلا أنه يمكن تحسينه عندما نرفع درجة حرارة T_1، بخار الماء، فوق $373°K$، بأن نرفع ضغطه لرفع درجة حرارته إلى $450°K$ مثلاً مع الإبقاء على درجة حرارة T_2 ثابتة، $293°K$ مثلاً، (حرارة الجو) يرتفع المردود من 22% إلى 35% تقريباً.

4.2- دورة كارنو

إن أبسط مثال لآلة حرارية تعمل بشكل شبه سكوني، بأعلى مردود، هي آلة كارنو وهو المهندس الذي كان أول من درس نظرياً عمل الآلات الحرارية. لنرمز بـ x لوسيط الآلة الخارجي الذي يجعل الآلة تنتج عملاً عندما يتغير. لتكن الآلة في اللحظة البدائية في حالة يحتل الوسيط x فيها الوضع x_a وفي درجة حرارة T_2، درجة حرارة المحم الأبرد. تمر آلة كارنو بأربع مراحل منجزة بطريقة شبه سكونية وتؤلف دورة. نرمز لحالات الآلة في بدأ كل مرحلة بالرمز a، b، c، d :

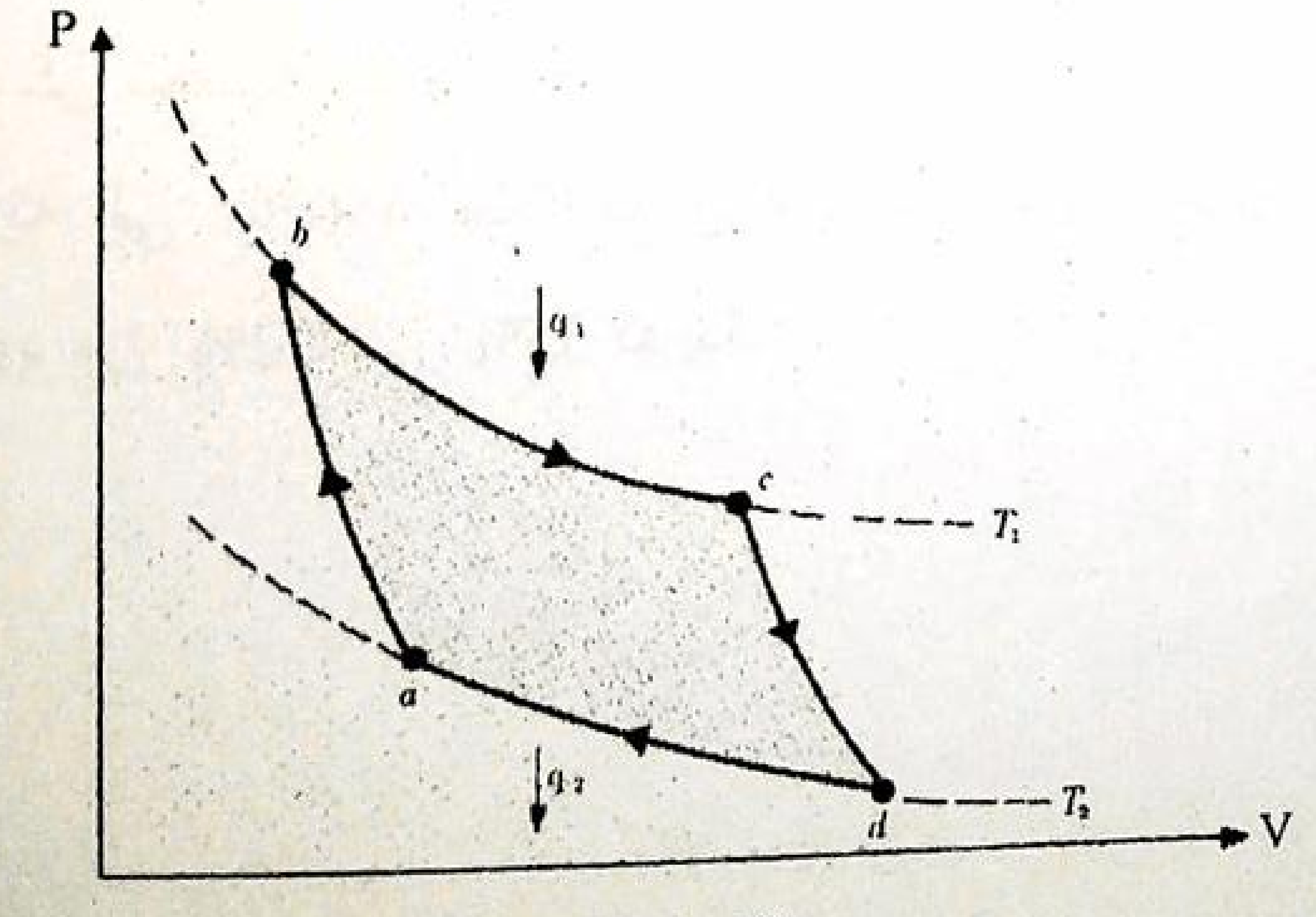
1- $a \rightarrow b$: الآلة معزولة حرارياً ويتغير وسيطها الخارجي x تغيراً بطيئاً إلى أن تصل درجة حرارة الآلة إلى T_1، وهكذا فقد تغير x من x_a إلى x_b و T_2 إلى T_1.

2- $b \rightarrow c$: توضع الآلة في تماس حراري مع المحم ذي درجة الحرارة T_1 ويغير وسيطها الخارجي تغيراً بطيئاً بدرجة حرارة ثابتة تتلقى معه كمية حرارة q_1 من المحم، وهكذا فقد تغير الوسيط من x_b إلى x_c وتلقت الآلة كمية الحرارة q_1.

3- $c \rightarrow d$: يعاد عزل الآلة حرارياً ويغير وسيطها الخارجي بحيث تهبط درجة حرارتها إلى T_2 : $x_c \rightarrow x_d$ و $T_1 \rightarrow T_2$.

4- $d \rightarrow a$: توضع الألة في تماس حراري مع المحم ذي درجة الحرارة T_2 ويغير وسيطها بحيث يعود إلى قيمته البدائية x_a بدرجة حرارة ثابتة وتعطي الآلة كمية حرارة q_2 إلى المحم البارد T_2 : $x_d \rightarrow x_a$ وتخلت الآلة عن كمية الحرارة q_2. وتكون بذلك قد تمت الدورة.

لنأخذ كمثال لتوضيح دورة كارنو غازاً تحويه أسطوانة يغلقها مكبس. الوسيط الخارجي هنا هو حجم الغاز. يبين، الشكل.8. مراحل الدورة الأربع. كما يمثل السطح المحصور داخل الشكل رباعي الأطراف في المخطط العمل الكلي للآلة في هذه الدورة. ليس من الضروري أن يكون الغاز كاملاً وأن تكون متساويات درجة الحرارة فروع قطع زائد في المستوي ذي المحورين V و P.



الشكل.8

والعمل الكلي هو

$$w = \oint PdV = \int_a^b PdV + \int_b^c PdV + \int_c^d PdV + \int_d^a PdV$$

يضغط الغاز المعزول حرارياً في المرحلة الأولى : ينقص حجمه وترتفع درجة حرارته. ثم يترك ليتمدد وينخفض ضغطه دون أن يسمح له بالتبرد، تبقى درجة حرارته ثابتة بفضل كمية الحرارة q_1 التي يتلقاها من المحم الساخن. أما في المرحلة الثالثة فيتمدد ويبرد. وأخيراً يضغط بدون ارتفاع في درجة حرارته بفضل كمية الحرارة q_2 التي يتخلى عنها.

تعمل الثلاجة M في دورة تمتص فيها كمية من الحرارة q_2 من المحم ذي درجة الحرارة الأصغر T_2 وتدفع بكمية حرارة q_1 إلى المحم ذي درجة الحرارة الأعلى T_1 وتتلقى عملاً من الخارج. والسيرورة شبه سكونية كما في حال الآلة الحرارية. لدينا حسب المبدأ الأول على ألا ننسى الوفاق (2.5)

$$w + q_2 = q_1$$

تبقى أنتروبية الثلاجة ثابتة كما في حال الآلة الحرارية ولدينا (قارن مع (2.11))

$$\Delta S = \frac{q_1}{T_1} + \frac{-q_2}{T_2} \geq 0 \qquad (2.15)$$

أو

$$\frac{q_2}{q_1} \leq \frac{T_2}{T_1} \qquad (2.16)$$

يحدث التساوي من أجل ثلاجة تعمل بطريقة شبه سكونية بين المحمين.

لا تختلف دورة كارنو هنا عن دورة كارنو للآلة البخارية. فهي تمر بأربع مراحل : يعمل مضغط الثلاجة على ضغط الغاز (بخار الأمونياك NH_3 على سبيل المثال) فيتميع وترتفع درجة حرارته : $a \leftarrow b$؛ يوضع المائع الساخن في تماس حراري مع المحم T_1 الذي يبرده إلى درجة حرارة المحيط الخارجي ويصدر المائع كمية الحرارة q_1 : $b \leftarrow c$، ثم يترك ليتمدد : $c \leftarrow d$، فتنخفض درجة حرارته فجأة ويتبخر في درجة حرارة T_2 ممتصاً كمية الحرارة q_2 من T_2 (الثلاجة) : $d \leftarrow a$.

وكما تساءلنا عن إمكانية وجود آلة حرارية مثالية تحول الحرارة إلى عمل وبينا أن منطوق المبدأ الثاني حسب كلفين هو استحالة هذا الوجود فإننا نتساءل عن إمكانية وجود ثلاجة مثالية تمتص كمية من الحرارة من المحم T_2 البارد وتنقلها إلى المحم T_1 الأسخن منه بدون تأثير على المحيط : ثلاجة تبرد البارد وتسخن الساخن تلقائياً. لنفرض أن كمية الحرارة المنقولة هي q؛ يجب إذاً أن يكون

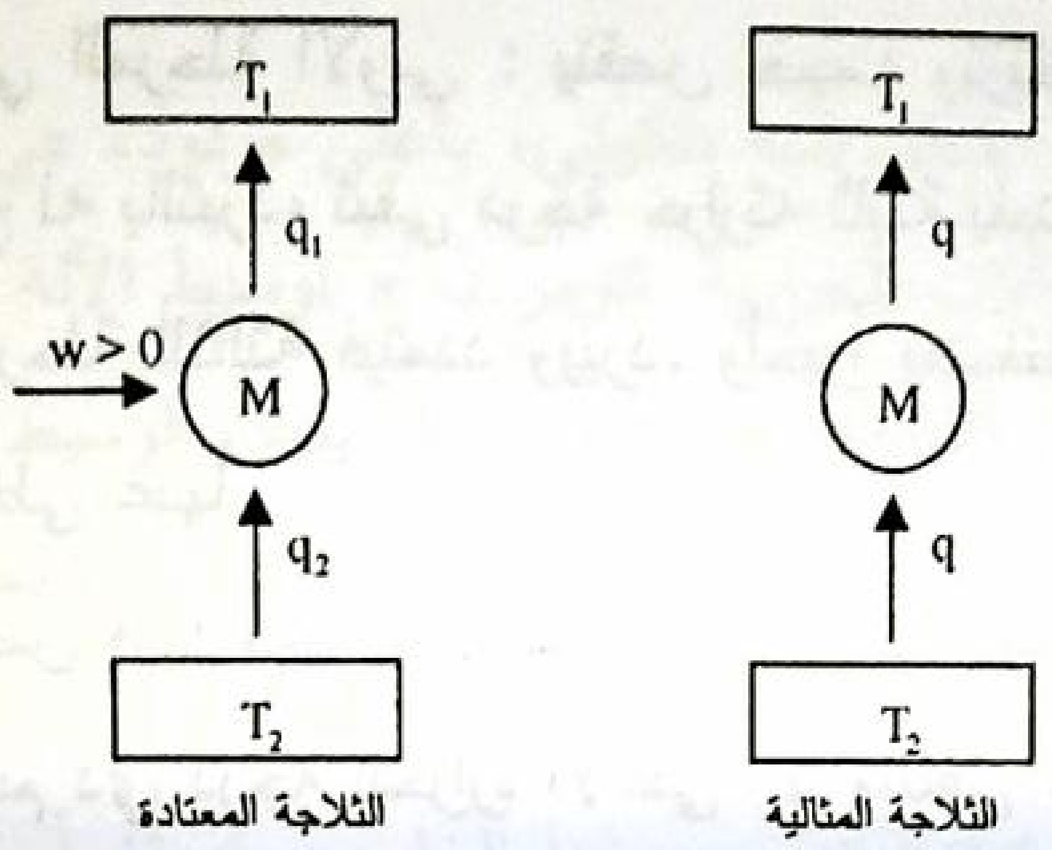
$$\Delta S = \frac{q}{T_1} + \frac{-q}{T_2} \geq 0$$

أو

$$q\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \geq 0$$

هو أمر مستحيل لكون $T_1 > T_2$. أي أن تصميم ثلاجة مثالية أمر مستحيل وهذا هو منطوق المبدأ الثاني

في صياغة كلاوزيوس له Clausius ولابد من طاقة خارجية (كهربائية) لكي يكون التبريد ممكناً. نرسم مخططي الثلاجة المعتادة والثلاجة المثالية، الشكل.9.



الشكل.9

5.2- المبدأ الثالث

تتناهى الأنتروبية S إلى حد أدنى ثابت لا يتوقف على الضغط ولا على حالة الجسم سائلة أو غازية، S_0 عندما تتناهى درجة حرارة المطلقة T إلى 0_+ أو بتعبير آخر : تقع كل السيرورات في أنتروبية ثابتة عندما تبلغ درجة الحرارة الصفر المطلق. وهذا هو الشكل الذي صاغ نيرنست مبدأه عليه (1906). ينتج عن هذا المبدأ، على سبيل المثال، أن معامل تمدد كل الأجسام يصبح مساوياً للصفر في درجة الحرارة $T = 0°K$:

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right) \underset{T\to 0}{\to} 0$$

لنلاحظ أن هذا المبدأ مثله مثل المبدأين السابقين لا يأخذ بعين الاعتبار إلا الخواص الجهرية للنظمة، درجة الحرارة والطاقة الداخلية والأنتروبية المعرفة بـ (2.7) وليست الأنتروبية المعرفة بعدد الحالات المجهرية المتاحة.

لنذكر كذلك أن تعريف الأنتروبية التقليدية الإحصائي يعطيها أبعاد فعل ((4.6).1) ويبين لزوم وجود ثابتة اعتباطية، نقطة بداية لحساب الأنتروبية، لا تأثير لها لأن ما يعنينا في الترموديناميك هو حساب تغيرات الأنتروبية. وهكذا فإن ما ينص عليه المبدأ الثالث هو وجود مبدأ لقياس الأنتروبية يقابل الصفر المطلق. سنرى عندما ندرس بالتفصيل الأنتروبية الكمومية أن هذا المبدأ هو في واقع الأمر مبرهنة (مبرهنة نيرنست Nernst) وأن الحد الأدنى هو في الواقع $S_0 = 0$ ولا يمكن بلوغه إلا في درجات حرارة منخفضة جداً، لنقل $10^{-6}°K$، لأن العشوائية تدوم حتى هذا الحد من الانخفاض في حالة المغنطيسية الحديدية النووية على سبيل المثال. وهذا ما دعانا إلى وضع 0_+ في منطوق المبدأ لأنه يستحيل بلوغ الصفر المطلق : إنها قيمة مقاربة.

لنلاحظ أخيراً، نظراً لاقتصار المبادئ التي يقوم عليها علم الترموديناميك على الخواص الجهرية، أنه كان من الممكن الانطلاق منها ودراسة الترموديناميك من وجهة النظر التقليدية هذه ومن ثم شرحها وتبريرها

من وجهة النظر المجهرية بواسطة الميكانيك الإحصائي، أي إتباع التطور التاريخي لهذا العلم. عيب هذه الطريقة هو غموض المفاهيم الذي أضفى على الترموديناميك طابع الألغاز التي يصعب تقبلها رغم ارتباطها بالحواس كالسخونة والبرودة. فقد أدخلت درجة الحرارة كمبدأ، المبدأ صفر، على نحو غامض ورصدت بفضل الوسيط الترمومتري ولكنها بقيت غير مقيسة إلى أن أدخلت درجة الحرارة المطلقة. ولا يقل مفهوم الأنتروبية $dS = \frac{dQ}{T}$ غموضاً عن درجة الحرارة وهو المفهوم الذي أدى إلى وضع المبدأ الثاني أياً كانت الصيغة التي عبرت عنه. تمحو الطريقة التي اتبعناها في رأينا هذا الغموض بانطلاقها من مفهوم ميكانيك الأعداد الكبيرة، أي دراستها إحصائياً وتعيين الحالات الأكثر احتمالاً، فالأنتروبية قياس للاحتمال ودرجة الحرارة المطلقة معرفة منذ البداية، الخ.

3. العلاقات الترموديناميكية

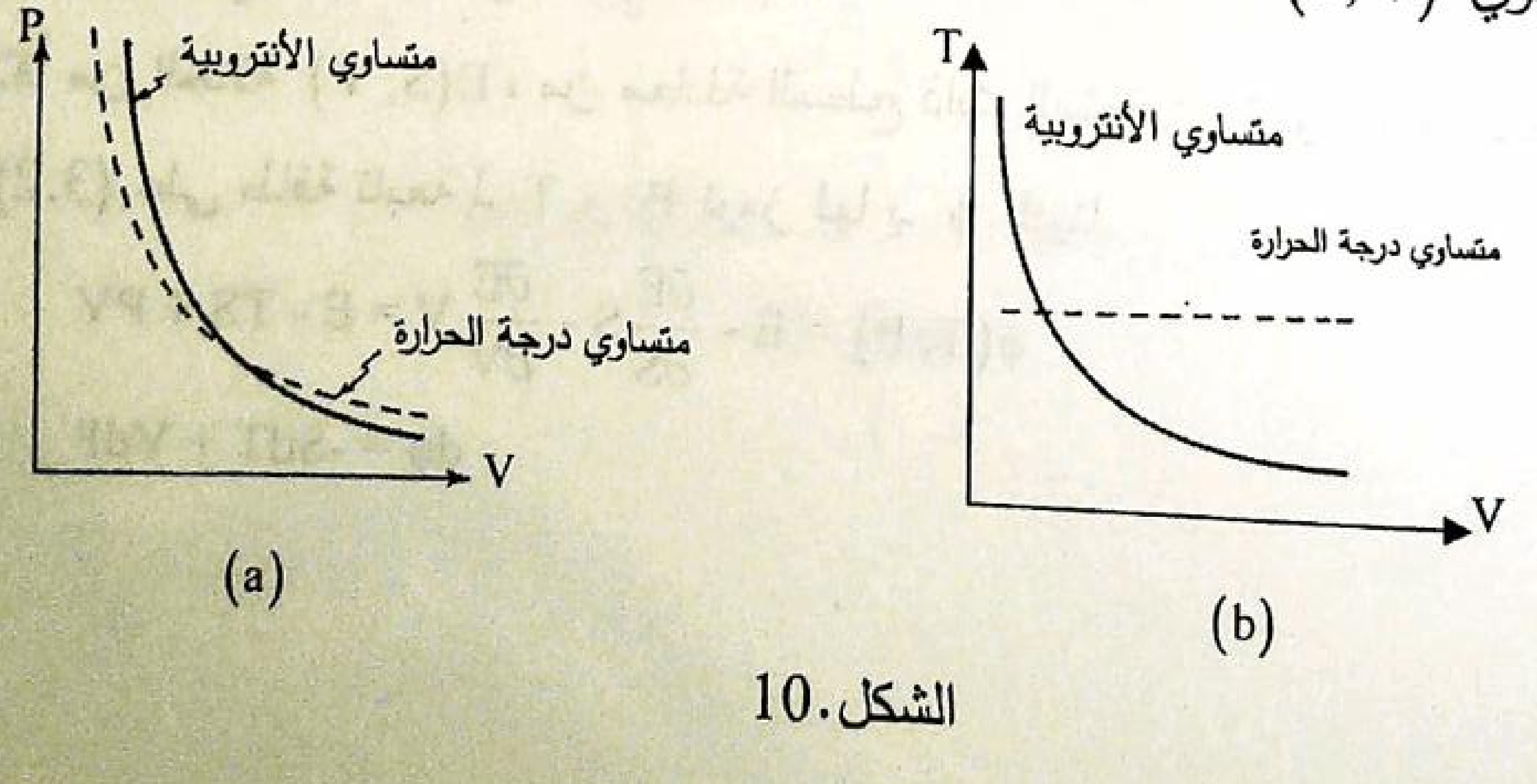
1.3- الطاقات الحرارية

رأينا في المعادلة الأساسية (1.11) أن E تابعة لـ S و V : $E(S, V)$. رأينا كذلك أن معادلة الغاز الكامل $RT = PV$ تعبر عن درجة الحرارة بدليل المتغيرين P و V والمقادير الثلاثة مقادير يمكن قياسها تجريبياً. نقول عن معادلة من هذا الشكل إنها معادلة حالة. تعين معادلات الحالة سطوحاً في الفضاء ذي ثلاثة أبعاد، T ، P ، V على سبيل المثال

$$f(T, P, V) = 0 \qquad (3.1)$$

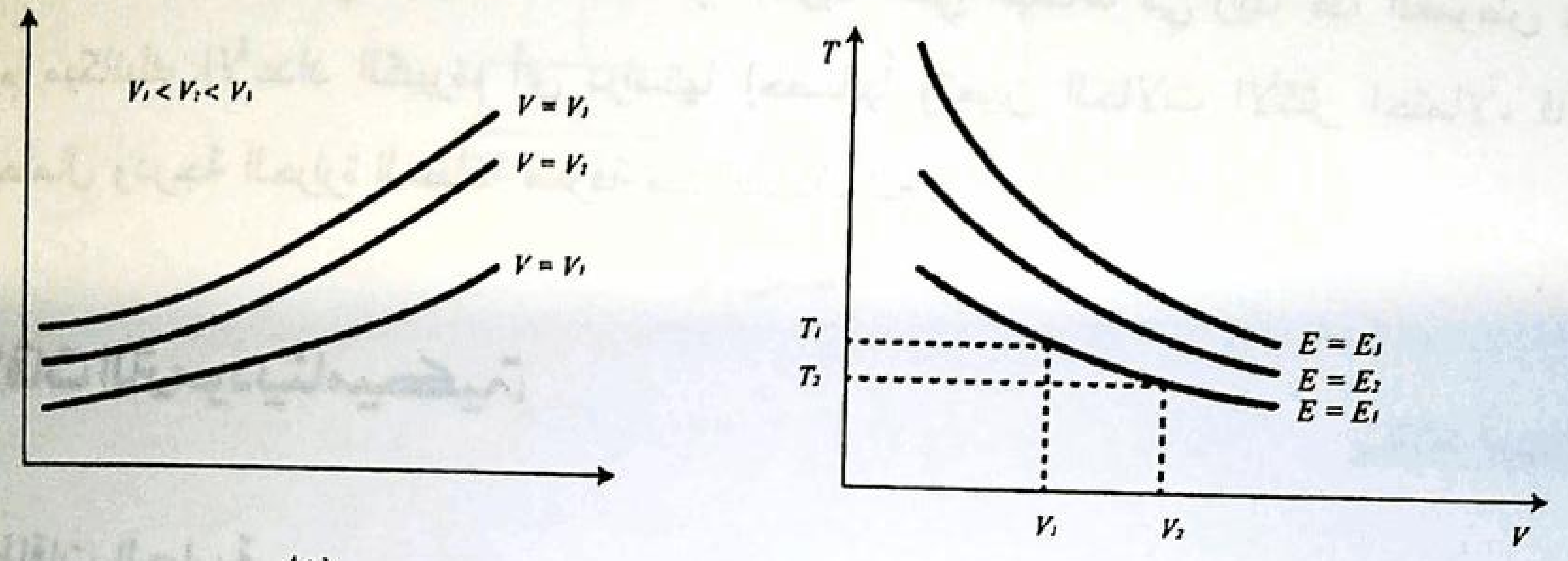
$$RT - PV = 0$$

ويعين تقاطع السطح مع أحد المستويات (P, V) مثلاً منحني ثبات المتغير الثالث T ، منحنيات تساوي درجة الحرارة Isotherm وهي في حالة الغاز الكامل فروع قطع زائد. يبين الشكل.10 منحني تساوي درجة الحرارة ومنحني تساوي الأنتروبية ثابت $= PV^{\gamma}$، للغاز الكامل في المستوي (P, V)، الشكل.10a، والمستوي (T, V)، الشكل.10b،



الشكل.10

رأينا بصورة أعم أنه من الممكن كتابة E بدليل T و V، $E(T, V)$. نعين هنا أيضاً، لنقل بشكل تجريبي منحنيات ثبات V في المستوى (E, T) أو ثبات E في المستوى (T, V). يرينا المخطط الأول، الشكل.11، أن للغاز الذي يحتل حجماً صغيراً بدرجة حرارة مرتفعة T_1 نفس الطاقة عندما يحتل حجماً أكبر بدرجة منخفضة $T_2 < T_1$: أن التمدد الحر للغاز يخفض درجة حرارته. ونحصل من المخطط الثاني على نفس النتيجة طبعاً.



(1) (2)

الشكل.11

رأينا في كتاب الميكانيك (I.6§4.4) أننا ننتقل بواسطة تحولات لوجاندر من معادلة السطح $z = f(x, y)$ إلى معادلة المماس $Z = \frac{\partial f}{\partial x}X + \frac{\partial f}{\partial y}Y - g$ حيث -g راقم نقطة تقاطع المستوي المماس مع المحور Oz تعينها العلاقة (((4.23)،6)،I)

$$-g = f(x, y) - x\frac{\partial f}{\partial x} - y\frac{\partial f}{\partial y} \qquad (3.2)$$

g تابعة لـ $u = \frac{\partial f}{\partial x}$ و $v = \frac{\partial f}{\partial y}$ ونكتب العلاقة السابقة على الشكل $(G = -g)$

$$G(u, v) = f(x, y) - xu - yv \qquad (3.2)'$$

سننطلق من مختلف معادلات السطوح، إلى معادلات المماس '(3.2) للحصول على علاقات جديدة، على طاقات جديدة في حقيقة الأمر حسب الحاجة.

لنبدأ انطلاقاً من الطاقة $E(S, V)$، من معادلة السطح ذات المشتقين T و P-، لنحصل بواسطة تحويل لوجاندر '(3.2) على طاقة تابعة لـ T و P نرمز لها بـ ϕ. لدينا

$$\phi(T, P) = E - \frac{\partial E}{\partial S}S - \frac{\partial E}{\partial V}V = E - TS + PV \qquad (3.3)_1$$

$$d\phi = -SdT + VdP \qquad (3.3)_2$$

يمكننا انطلاقاً من $\phi(T,P)$ الحصول على طاقة تابعة لـ T و V، نرمز لها بـ F ونحصل عليها بالتخلص من الحد PV في $(3.3)_1$ الذي يعدم الاشتقاق بالنسبة لـ P (يجعل الحصيلة مستقلة عن P).

لدينا

$$F(T,V) = \phi - PV = E - TS \qquad (3.4)_1$$

$$dF = \frac{\partial F}{\partial T}dT + \frac{\partial F}{\partial V}dV = -SdT - PdV \qquad (3.4)_2$$

لأن

$$\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\partial E}{\partial V} = -P$$

ونحصل أخيراً من $F(T,V)$ على طاقة تابعة لـ P و S. نرمز لها بـ H بواسطة تحويل لوجاندر $(3.2)'$ وأخذ $(3.4)_2$ بعين الاعتبار

$$H(S,P) = F - T\frac{\partial F}{\partial T} - V\frac{\partial F}{\partial V} = E - TS + TS + PV = E + PV \qquad (3.5)_1$$

$$dH = \frac{\partial E}{\partial S}dS + VdP = TdS + VdP \qquad (3.5)_2$$

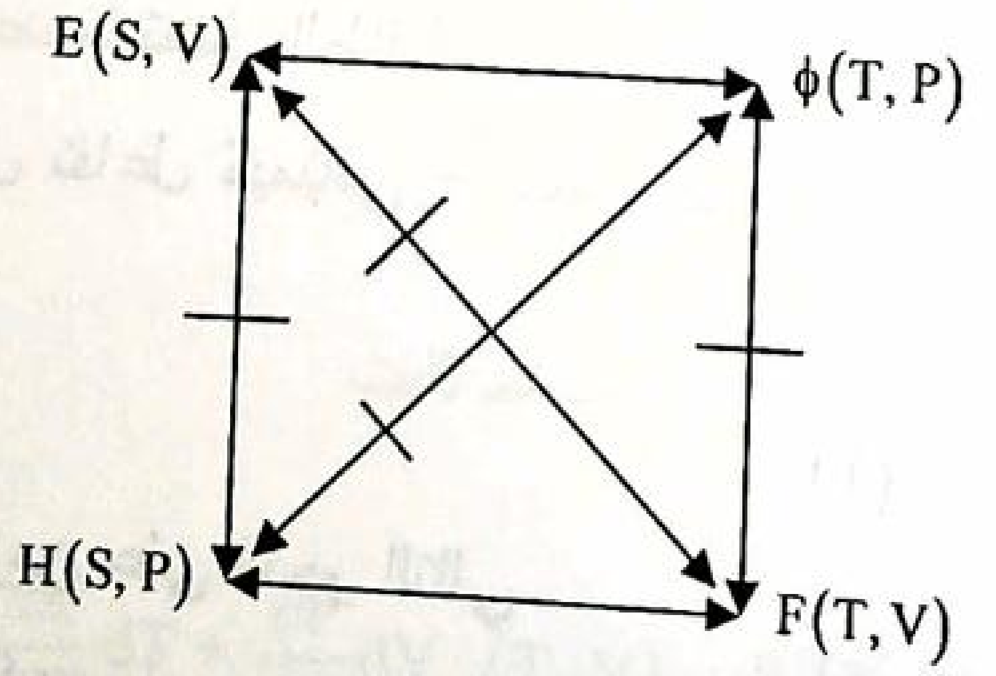
لنلاحظ أنه من الممكن الحصول على $H(S,P)$ انطلاقاً من $E(S,V)$، كما فعلنا بالانتقال من ϕ إلى F، بإضافة حد إلى E يُعدم الاشتقاق بالنسبة لـ V، إنه الحد PV. لدينا

$$\frac{\partial H}{\partial V} = \frac{\partial E}{\partial V}dV + PdV = 0$$

وبصورة عامة نكتب تحويل لوجاندر عندما نبقي على أحد المتغيرين على حاله، عندما نهمل مشتق f بالنسبة له وليكن x مثلاً، على الشكل

$$G(v) = f(x,y) - y\frac{\partial f}{\partial y} = f(x,y) - yv \qquad (3.2)''$$

نلخص ما سبق بالمخطط التالي، الشكل.12، حيث يشير السهم إلى تحويل لوجاندر $(3.2)'$ والسهم المبتور إلى بقاء أحد المتغيرين على حاله $(3.2)''$:



الشكل.12

تعريف 4 :

يطلق على ϕ اسم طاقة جيبس الحرة Gibbs وعلى F اسم طاقة هيلمهولتز الحرة Helmholtz وعلى H اسم الأنتالبية Enthalpy وتعني التسخين.

وبما أن تفاضلات هذه الطاقات الأربعة تفاضلات تامة و $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$ (1.§3.4) فإننا نحصل على أربع علاقات تعرف باسم علاقات ماكسويل نكتبها بالترتيب من أجل E ، ϕ ، F ، H :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \end{cases} \qquad (3.6)$$

نستعمل هذه الطاقات عندما تكون منخفضة، عندما تكون تكاملاً أولياً، فطاقة جيبس ثابتة عندما تكون درجة الحرارة والضغط ثابتين وتلاؤم دراسة نظمة A^* مؤلفة من نظمتين A و A' في حالة التوازن الترموديناميكي

$$\phi(P, T) = \phi'(P', T')$$

وطاقة هيلمهولتز ثابتة عندما تكون النظمة معزولة ميكانيكياً $(PdV = 0)$ وفي درجة حرارة ثابتة $(dT = 0)$ والأنتالبية ثابتة عندما تكون النظمة معزولة حرارياً (لا يوجد تسخين) والتحولات كظومة $dS = 0$ بضغط ثابت. أما تغيرها بضغط ثابت فهو كمية الحرارة TdS الناتجة عن تفاعل كيميائي.

قضية 3 :

يحصل التوازن الترموديناميكي عندما تصل الطاقتان ϕ و F إلى نهاية صغرى.

تزداد أنتروبية نظمة ما – خلال تفاعل كيميائي – بغض النظر عن كمية الحرارة التي تتلقاها لأن هذا التفاعل غير عكوس أي أن

$$dQ < TdS \qquad (1)$$

وتتغير الطاقة الداخلية E مع الزمن على النحو التالي

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dQ}{dt} - P\frac{dV}{dt} \qquad (2)$$

وبأخذ (1) بعين الاعتبار

$$\frac{dE}{dt} + P\frac{dV}{dt} < \frac{TdS}{dt} \qquad (3)$$

لنفرض أن السيرورة تقع بحجم ثابت ومتساوية درجة الحرارة Isothermic ($T =$ ثابت) فإن (3) تكتب

$$\frac{d}{dt}(E - TS) < 0 \quad ، \quad \frac{dF}{dt} < 0$$

F متناقصة مع الزمن ويقع التوازن الترموديناميكي عندما تبلغ حدها الأدنى؛ وعندما تقع السيرورة بضغط ثابت ومتساوية درجة الحرارة فتأخذ (3) الشكل

$$\frac{d}{dt}(E + PV - TS) < 0 \quad ، \quad \frac{d\phi}{dt} < 0$$

و ϕ متناقصة مع الزمن وتبلغ حدها الأدنى في حال التوازن الترموديناميكي.

وهكذا فالسيرورات اللاعكوسة الواقعة مع ثبات الحجم ودرجة الحرارة أو مع الضغط ودرجة الحرارة تتميز بتناقص F و ϕ على الترتيب ويقع التوازن عند بلوغهما حداً أدنى. ولذا يطلق على هاتين الطاقتين اسم الكمون الترموديناميكي، المقابل للكمون الميكانيكي الذي يبلغ حده الأدنى في حالة السكون $(\vec{F} = -\vec{\nabla}u = 0)$.

2.3- العلاقة بين الحرارات النوعية

أطلقنا اسم معادلات الحالة على المعادلات التي تصل بين T، V، P : $f(T, V, P) = 0$. يمكن في هذه المعادلات النظر إلى V و T كمتغيرين مستقلين كما هو الحال في كمون هيلمهولتز أو إلى P و T كمتغيرين مستقلين وهما الوسيطان الأكثر استعمالاً لأنه يمكن التحكم بهما تجريبياً على أفضل نحو. إن الانتقال من المتغيرين (T, V) إلى (T, P) يتيح لنا معرفة العلاقة بين الحرارة النوعية بحجم ثابت ومثيلتها بضغط ثابت المعرفتين بـ (1.20)

$$dQ = TdS = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP\right] \qquad (3.7)$$

$$= C_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \qquad (3.7)'$$

ونحصل من جديد على تعريف الحرارة النوعية بضغط ثابت

$$dQ = C_P dT$$

لننتقل في '(3.7) من المتغيرين (T, P) إلى (T, V) $\quad dP = \frac{\partial P}{\partial T}dT + \frac{\partial P}{\partial V}dV$

$$dQ = C_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV\right] \qquad (3.7)''$$

عندما يكون الحجم ثابتاً فإن الطرف الأيسر هو تعريفاً $C_V dT$، ونأخذ بعين الاعتبار في الطرف الثاني ثبات الحجم $dV = 0$ والعلاقة الثانية في (3.6) لنجد

$$C_V dT = C_P dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \tag{3.8}$$

ومن جهة أخرى، عندما يكون الحجم ثابتاً (المتغيران هما P و T)، أي عندما يكون

$$0 = dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

فإن

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \tag{3.9}$$

وبالعودة إلى (3.8) نجد

$$C_V = C_P + T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

التي تكتب عادة على الشكل

$$C_P - C_V = -T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \tag{3.10}$$

كما تكتب بأخذ تعريف معامل التمدد $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ومعامل الانضغاط $\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ (الذي سميناه β في حال الغاز الكامل) بعين الاعتبار

$$C_P - C_V = VT\frac{\alpha^2}{\kappa} \tag{3.11}$$

يمكننا استعادة نفس المحاكمة بالتعبير عن الأنتروبية بالمتغيرين (T, V) الحصول على علاقة مماثلة لـ (3.7) وكتابة العلاقة المماثلة لـ "(3.7)

$$dQ = C_V dT = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right]$$

وعندما يكون الضغط ثابتاً فإن الطرف الأيسر هو تعريفاً $C_P dT$، نأخذ بعين الاعتبار في الطرف الثاني ثبات الضغط والعلاقة الثالثة في (3.6) لنجد العلاقة المماثلة لـ (3.8)

$$C_P dT = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

وهنا أيضاً عندما يكون الضغط ثابتاً فإن $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$

وأخيراً

$$C_P - C_V = -T\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \qquad (3.10)'$$

إن المشتق $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ سالب دوماً : عندما يتمدد الغاز بدرجة حرارة ثابتة ينقص ضغطه، وهذا سنبرهن عليه بشكل دقيق بعد قليل : انظر (4.19)، وهكذا ترينا كلتا العلاقتين (3.10) و'(3.10) :

<u>قضية 4</u> :

إن الحرارة النوعية في ضغط ثابت أياً كان الجسم الجهري أكبر من الحرارة النوعية في حجم ثابت لهذا الجسم.

$$C_P > C_V \qquad (3.12)$$

<u>لازمة</u> :

إن معامل الانضغاط κ موجب، ذلك أن الطرف الثاني في (3.11) موجب وبالتالي فإن $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0$.

<u>ملاحظة</u> :

عرفنا في (I.6§3.5) المصفوفة الجاكوبية التي تتيح لنا الانتقال من نظمة متغيرات مستقلة إلى أخرى، وبصورة عامة من أجل أي تطبيق φ قابل للاشتقاق لفضاء متجهي E^n في ذاته (كل الفضاءات المتجهية E^n حيث n عدد منته متشاكلة تقابلياً)؛ كتبنا

$$X^1, X^2, ..., X^n = \varphi\left(x^1, x^2, ..., x^n\right) \quad , \quad X^i = \varphi^i\left(x^1, ... x^n\right)$$

والتفاضلات

$$\begin{pmatrix} dX^1 \\ \vdots \\ \vdots \\ dX^n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \varphi^1}{\partial x^1} & \cdots & \frac{\partial \varphi^1}{\partial x^n} \\ \vdots & & \\ \frac{\partial \varphi^n}{\partial x^1} & \cdots & \frac{\partial \varphi^n}{\partial x^n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dx^1 \\ \vdots \\ \vdots \\ dx^n \end{pmatrix} = D\begin{pmatrix} dx^1 \\ \vdots \\ \vdots \\ dx^n \end{pmatrix} \qquad (3.13)$$

و D المصفوفة الجاكوبية، معينها هو الجاكوبي الذي نستعمله في التكاملات المضاعفة عندما ننتقل من نظمة إلى أخرى. ونحن هنا أمام مصفوفات بسطرين وعمودين فقط، تنتقل من المتغيرات المستقلة (S, V) إلى (T, P) وتأخذ شكلاً بسيطاً جداً عندما يبقى أحد المتغيرين على حاله، من (T, P) إلى (T, V) أو من (S, V) إلى (S, P). لدينا

$$\begin{pmatrix} dS \\ dV \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial S}{\partial T} & \frac{\partial S}{\partial P} \\ \frac{\partial V}{\partial T} & \frac{\partial V}{\partial P} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dT \\ dP \end{pmatrix} \tag{3.14}$$

نكتب معين المصفوفة اختصاراً

$$\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} \tag{3.14'}$$

وكذلك

$$\begin{pmatrix} dS \\ dV \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial S}{\partial T} & \frac{\partial S}{\partial V} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dT \\ dV \end{pmatrix}$$

لأن مشتق متغير مستقل بالنسبة لمتغير مستقل آخر $\left(\frac{\partial V}{\partial T} = 0\right)$ معدوم، ومعين المصفوفة (الجاكوبي) هو

$$\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{3.15}$$

الخ...

ونكتب كما في (I.6§3.5)، مقتصرين على متغيرين فقط جداء المعينين

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \cdot \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)} \tag{3.16}$$

نحصل بسهولة على العلاقتين (3.10) و '(3.10)، لدينا مثلاً

$$C_V \stackrel{\cdot}{=} T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)}\frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)}$$

$$= T\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

حيث المعين $\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)}$ هو مقلوب المعين $\frac{\partial V}{\partial P} = \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)}$؛ $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ ونأخذ بعين الاعتبار العلاقة الثانية في (3.6) فنحصل على (3.10).

3.3- العلاقات بين مشتقات المقادير الترموديناميكية

لننظر على وجه الخصوص إلى حالة تمدد أو انضغاط الغاز الكظوم حيث الأنتروبية ثابتة. يجب علينا إذاً أن نحدد العلاقات بين T و V و P ونجري الحسابات في هذه الشروط. لدينا على سبيل المثال مستعينين بالجاكوبيات كما في (3.16) :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\dfrac{\partial(T,S)}{\partial(V,T)}}{\dfrac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}} = \frac{\begin{pmatrix} \dfrac{\partial T}{\partial V} & 1 \\ \dfrac{\partial S}{\partial V} & 0 \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} 1 & \dfrac{\partial V}{\partial T} \\ 0 & \dfrac{\partial S}{\partial T} \end{pmatrix}} \qquad (1)$$

$$= \frac{-\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad (2)$$

وبأخذ العلاقة الثالثة في (3.6) بعين الاعتبار، نجد

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (3.17)$$

ونجد بنفس الشكل بتبديل V بـ T في المرحلتين السابقتين وأخذ العلاقة الثانية في (3.6) بعين الاعتبار أن

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (3.18)$$

تبين هذه العلاقة أن تغير درجة الحرارة (انخفاضها أو ارتفاعها) مرتبط بإشارة معامل التمدد $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ (سالب أو موجب) مع ملاحظة أن $C_P > 0$.

لنحسب كذلك الانضغاط الكظوم :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,S)}$$

إنه جداء المعينات

$$= \frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)} \times \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} \times \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,S)}$$

الذي نكتبه على الشكل

$$= \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{\frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}}{\frac{\partial(P,S)}{\partial(P,T)}} \times \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{C_V}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \qquad (3.19)$$

إن طرفي هذه العلاقة سالبان ولما كان $C_P > C_V$ فإن القيمة المطلقة للانضغاط الكظوم أصغر من مثيلتها متساوية درجة الحرارة.

لدينا أخيراً من(3.19) ومقلوبها و (3.10)، '(3.10)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \qquad (3.20)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \qquad (3.21)$$

<u>تطبيق : السلم الترموديناميكي لدرجة الحرارة</u>

عينا سلماً لدرجة الحرارة المطلقة بأخذنا $0°C$ مساوية لـ $273,16°K$. ونريد أن نبين الآن أنه من الممكن من حيث المبدأ إقامة علاقة بين درجة الحرارة T وبين درجة الحرارة المرصودة t المقابلة لوسيط لترمومتري ما، أي تعيين دالة متصلة $T(t)$ ذات دالة عكسية $t(T)$.

لدينا، باستعمال العلاقة الثانية في (3.6)،

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

لنكتب الطرف الأخير بدليل الدالة التي نريد تعيينها

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_P \frac{dt}{dT}$$

ومنه

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_t = -T\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_P \frac{dt}{dT}$$

أو

$$\frac{1}{T}\frac{dT}{dt} = \frac{dLnT}{dt} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_P}{\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_t} \qquad (3.22)$$

إن كلاً من الصورة والمخرج في الطرف الأيمن مقيسان بدليل درجة الحرارة المرصودة t. فالصورة هي تغير الحجم بتغير درجة الحرارة t في ضغط ثابت، تغيره بالتسخين والمخرج هو كمية الحرارة الواجب إعطاؤها للنظمة لكي تبقى درجة حرارتها ثابتة أثناء التمدد. ونحصل بهذا الشكل على العلاقة بين T و t، بين T وأي من الوسطاء الترمومترية المستعملة التي أصبحت مقيسة كلها.

لنلاحظ أن (3.22) تعرف عندما نكاملها T مقاس ثابتة إضافية لا على التعيين ولكن المبدأ الثالث يعرف لنا الصفر المطلق المقابل للقيمة الدنيا للأنتروبية.

4.3- الطاقات الترموديناميكية كتابعة لعدد الجسيمات

ليكن N عدد جسيمات النظمة المتطابقة فيما بينها، إن الطاقات الأربع التي عرفناها E، ϕ، F، H هي دالات جمعية، ذلك أن المقادير الشدية التي تدخل في تعريفها، الضغط ودرجة الحرارة تبقى ثابتة في حالة التوازن. تعني جمعية دالة ما $\varphi(x)$ أن $\varphi(x_1) + \varphi(x_2) = \varphi(x_1 + x_2)$ وبالتالي $N\varphi(x) = \varphi(Nx)$. أي أن φ دالة متجانسة من الرتبة الأولى بالمتغير x. وهكذا فإن

$$E = E(S, V, N) = NE\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) \qquad (3.23)$$

لأن المتغيرين S و V امتداديان، و

$$\phi = \phi(T, P, N) = N\phi(T, P) \qquad (3.24)$$

$\phi(T, P)$ هو الكمون الترموديناميكي من أجل جسيم واحد.

كذلك

$$F = F(T, V, N) = NF\left(T, \frac{V}{N}\right) \qquad (3.25)$$

وأخيراً

$$H = H(S, P, N) = NH\left(\frac{S}{N}, P\right) \qquad (3.26)$$

تعريف 5 :

يطلق اسم الكمون الكيميائي على مشتقات هذه الطاقات بالنسبة لعدد الجسيمات، عندما تتبادل النظمة A الجسيمات مع محيطها A' مع بقاء المتغيرين الآخرين ثابتين ويرمز له بـ μ. لدينا

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}, \left(\frac{\partial \phi}{\partial N}\right)_{T,P}, \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}, \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} \qquad (3.27)$$

يرينا تفاضل (3.23) $dE = TdS - PdV + \mu dN$ أن الكمون الكيميائي هو العمل الذي تتلقاه النظمة A عندما يضاف إليها جسيم واحد بشكل شبه سكوني : تحول كظوم وبحجم ثابت والمتغير الوحيد هو N.

يلعب μ في هذه الحالة بالنسبة لعدد الجسيمات الدور الذي يلعبه الضغط بالنسبة للحجم فهو يميز نزوع النظمة إلى التخلي عن جسيماتها كما يميز الضغط نزوعها نحو التمدد وزيادة الحجم.

نرى في أخذ مشتق (3.24) أن الكمون الكيميائي هو $\mu = \phi(T, P)$ أي أنه الكمون الترموديناميكي من أجل جسيم واحد ونكتب

$$\phi(T, P, N) = \mu N = \phi(T, P)N$$

كما نرى نظراً لـ (3.3) أن

$$d\mu = d\phi(T, P) = -sdT + vdP \qquad (3.28)$$

حيث s و v هما أنتروبية وحجم الجسيم.

لنلاحظ أنه عندما تتألف النظمة A^* من نظمتين A و A' (المحم) فإن

$$\phi^* = \phi + \phi' = \mu N + \mu' N'$$

ثابـــت $= N + N'$، ومنه في حالة التوازن (P و T ثابتتان)

$$0 = d\phi^* = \mu dN + \mu' dN' = (\mu - \mu')dN$$

ومنه

<u>قضية 5</u> :

عندما تتألف نظمة ما من نظمتين متجانستين معرفتين بالكمونين الكيميائيين μ و μ' – الحجم ثابت – فإن شرط التوازن الترموديناميكي بينهما، بالإضافة إلى تساوي درجة الحرارة والضغط بينهما، هو تساوي الكمونين الكيميائيين

$$\mu = \mu' \qquad (3.29)$$

نرى كذلك من تفاضل (3.25) آخذين $(3.4)_2$ بعين الاعتبار

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

ننتقل من المتغيرين T و N (الحجم ثابت) إلى المتغيرين T و μ بإضافة حد يعدم الاشتقاق بالنسبة لـ N هو $-\mu N$، $d(\mu N) = Nd\mu + \mu dN$ ونكتب الكمون الترموديناميكي الجديد

$$d(F - \mu N) = -SdT - Nd\mu$$

ولكن $\phi = \mu N$ و $F - \phi = -PV$ حسب $(3.4)_1$. نرمز لهذا الكمون الترموديناميكي بـ Ω ويطلق عليه اسم الكمون الكبير

$$\Omega = -PV \qquad (3.30)_1$$

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu \qquad (3.30)_2$$

ونحصل على عدد الجسيمات في حجم ثابت وحرارة ثابتة

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = V\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad (3.31)$$

لنلاحظ كذلك أنه عندما يكون الحجم ثابتاً فإن العلاقتين (3.30) تعطيان العلاقة (3.28) من أجل أي عدد من الجسيمات

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (3.32)$$

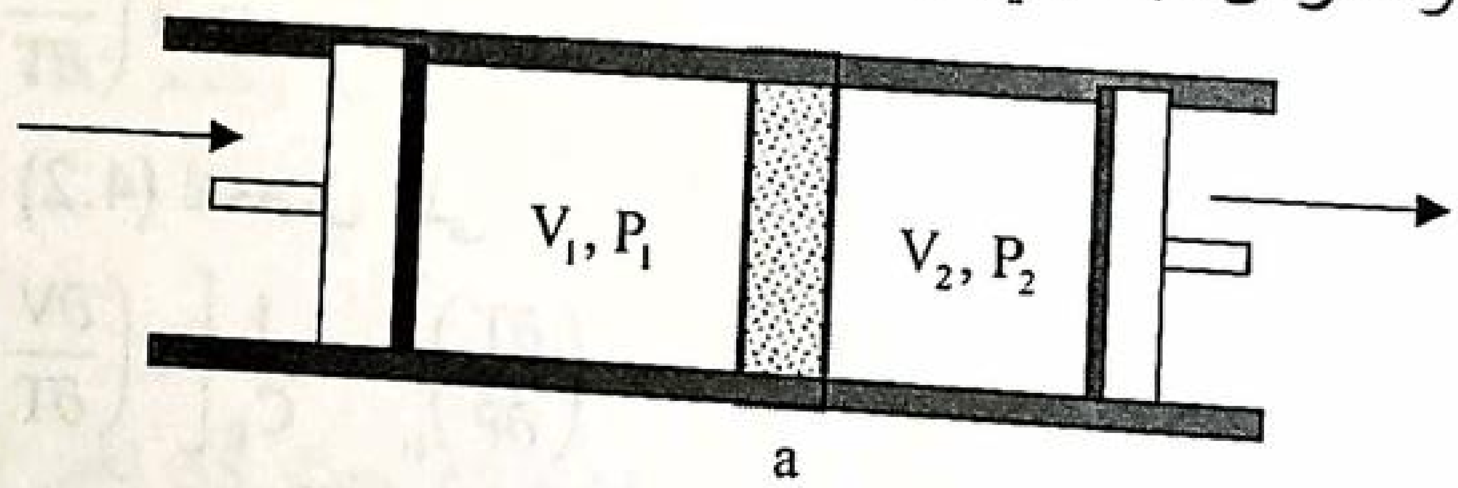
تعرف هذه العلاقة باسم علاقة جيبس-دوهيم Duhem.

يبرهن بدون صعوبة تذكر أن حالة التوازن الترموديناميكي تقابل النهاية الصغرى للدالة $\Omega(T, V, \mu)$ ومنه التسمية كمون.

4. تطبيقات

1.4- سيرورة جول طومسون (صمام الخنق Throttling)

يراد في هذه السيرورة تمرير سائل ما (غاز أو مائع) من الضغط P_1 إلى وعاء آخر الضغط فيه P_2 بشكل شبه سكوني؛ يجب والحال هذه أن يكون الضغطان P_1 و P_2 ثابتين أثناء السيرورة. يمكننا تمثل هذه السيرورة بغاز يمر عبر سطام نفيذ نرمز له بـ a، الشكل.13. يحافظ على ثبات الضغطين بواسطة مكبسين على يسار ويمين السطام يعملان في نفس الاتجاه. أحدهما داخل في الوعاء الأول وثانيهما مبتعد عن الوعاء الثاني. يمكن اعتبار سرعة جريان السائل مساوية للصفر عندما تكون ثقوب السطام صغيرة بما فيه الكفاية. وسنفرض فيما يلي أن النظمة معزولة حرارياً.



الشكل.13

إن سيرورة جول- طومسون هذه لا عكوسة لأسباب عديدة يكفي أن نذكر منها احتكاك ذرات السائل بجدران ثقوب السطام المؤدي إلى انعدام سرعتها والمولد للحرارة.

لنركز انتباهنا على كمية من الغاز تحتل الحجم V_1 في الضغط P_1 وتنتقل إلى الحجم V_2 في الضغط P_2 نرمز لتغير الطاقة بـ $E_2 - E_1$ ولدينا نظراً لانعزال النظمة حرارياً $(Q = 0)$

$$E_2 - E_1 = -\int_{V_1}^{0} P_1 dV - \int_{0}^{V_2} P_2 dV$$

$$= P_1 V_1 - P_2 V_2$$

أو

$$E_1 + P_1V_1 = E_2 + P_2V_2 \qquad (4.1)$$

أي أن الأنتالبية H منحفظة في سيرورة جول–طومسون. لننظر إلى تغير درجة الحرارة بتغير الضغط مع H ثابتة. لدينا من جهة

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{\partial(T,H)}{\partial(P,H)} = \frac{\partial(T,H)}{\partial(P,T)} \times \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,H)}$$

$$= \frac{\dfrac{\partial(T,H)}{\partial(P,T)}}{\dfrac{\partial(P,H)}{\partial(P,T)}} = \frac{\begin{vmatrix} \dfrac{\partial T}{\partial P} & 1 \\ \dfrac{\partial H}{\partial P} & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \dfrac{\partial H}{\partial T} \end{vmatrix}} = \frac{-\left(\dfrac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_P} \qquad (4.2)$$

ومنه جهة أخرى فإن $(3.5)_2$:

$$dH = TdS + VdP$$

ترينا نظراً لتعريف الحرارة النوعية بضغط ثابت، $dQ = TdS = C_PdT$، أن

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad (4.3)$$

وأن

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

وبأخذ العلاقة الثانية في (3.6) بعين الاعتبار

$$= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \qquad (4.4)$$

نبدل هاتين القيمتين بـ (4.2) لنحصل على

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] \qquad (4.5)$$

يطلق على مشتق T بالنسبة لـ P (أنتالبية ثابتة) اسم معامل جول–طومسون عندما يكون هذا المعامل موجباً، وهو كذلك في غالب الأحيان، فإن التمدد يبرد السائل. ولكنه ينخفض مع ارتفاع درجة الحرارة كما سنرى في الفصل القادم. ترينا $(3.5)_2$ كذلك من التفاضل التام $dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dP$ أن

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right) = -\frac{V}{T} \qquad (4.6)$$

ومنه

قضية 6 :

ترتفع قيمة الأنتروبية عندما يمر الغاز إلى ضغط P_2 أصغر من P_1 والتحول غير عكوس.

ملاحظة هامة :

عندما يتمدد الغاز في الخواء فإن طاقته $E(S, V)$ هي الثابتة، يمكننا تتبع الخطوات التي اتبعناها في سيرورة جول–طومسون للحصول على تغير درجة الحرارة بتغير الحجم لنحصل على نظير العلاقة (4.5)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{1}{C_V}\left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] \qquad (4.5)'$$

ونظير (4.6) $dE = TdS - PdV$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T} \qquad (4.6)'$$

ترتفع قيمة الأنتروبية عندما يتمدد الغاز : يتمدد الغاز بشكل عفوي.

2.4- الحد الأقصى لعمل نظمة A في تماس مع محم A'

لنفرض أن النظمة A تنتج عملاً -w $(w > 0)$ يمتصه جهاز B معزول حرارياً عن A و A' ونفرض كذلك أن النظمة الكلية المؤلفة من هذه العناصر الثلاثة معزولة؛ وكالمعتاد فإن A' كبير جداً بالنسبة لـ A بحيث يمكننا إهمال تأثير تغيرات طاقته وحجمه على درجة حرارته وضغطه. لتكن T_0 و P_0 درجة حرارة وضغط A' الثابتين و T_A ، P نظيريهما في A. واضح أن العمل الذي يمتصه الجهاز في حال عدم وجود A' هو تغير طاقة A الداخلية وحدها ΔE. أما وجود A' وتبادل الحرارة والعمل مع A : فيعطي لتغير الطاقة $-T_0\Delta S_0$ و $P_0\Delta V_0$ على الترتيب، حيث ΔS_0 ، ΔV_0 تغيرا أنتروبية وحجم A'، الداخلية لـ E الشكل

$$\Delta E = -w + P_0\Delta V_0 - T_0\Delta S_0 \qquad (4.7)$$

لكن $\Delta V_0 = -\Delta V$ حيث ΔV تغير حجم A و $\Delta S + \Delta S_0 \geq 0$ حيث ΔS تغير أنتروبيته.

نكتب (4.7) على الشكل

$$w = (-\Delta E - P_0\Delta V) - T_0\Delta S_0$$

إنه أعظم ما يمكن عندما يكون الحد الأخير أصغر ما يمكن أي عندما نستبدل ΔS_0 بـ $-\Delta S$ $(\Delta S_0 \geq -\Delta S)$ وهذا ما يقابل ثبات الأنتروبية الكلية وعكوسية السيرورة

$$w_{max} = -\Delta(E + P_0V - T_0S) = -\Delta\phi \qquad (4.8)$$

وضعنا Δ خارج القوس لأن P_0 و T_0 ثابتان كما قلنا ونكون قد عرفنا العمل الأعظمي بتغيرات الكمون الترموديناميكي ϕ

$$\Delta\phi \leq 0 \qquad (4.9)$$

تقع المساواة عندما لا تقوم النظمة A بأي عمل لكنها تخضع لسيرورات لاعكوسة تتفاعل فيها مع A' بشكل عفوي إلى أن تصل إلى حالة توازن ترموديناميكي مع A' يقابل الحد الأدنى لـ ϕ.

أما إذا كانت النظمة A في حالة التوازن خلال سيرورة إنتاجها للعمل فنكتب التغيرات المتناهية للصغر لطاقتها كما في (4.7) على الشكل

$$dE = TdS - PdV = -dw + P_0dV_0 - T_0dS_0 \qquad (4.10)$$

$dV = -dV_0$ و $dS_0 + dS \geq 0$، ومنه

$$dw = (P - P_0)dV - TdS - T_0dS_0$$

ويصل إلى قيمته العظمى من أجل $dS_0 = -dS$ كما في (4.8)

$$dw_{max} = (P - P_0)dV - (T - T_0)dS \qquad (4.11)$$

لنلاحظ من (4.8) في حال بقاء درجة حرارة النظمة A، T مساوية لـ T_0 الثابتة وحجمها، ثابتاً كذلك $(\Delta P_0V = 0)$، أن العمل الأعظمي لم يعد $-\Delta\phi$ وإنما

$$w_{max} = -\Delta(E - TS) = -\Delta F \qquad (4.12)$$

حيث F طاقة النظمة الحرة، ولدينا هنا أيضاً

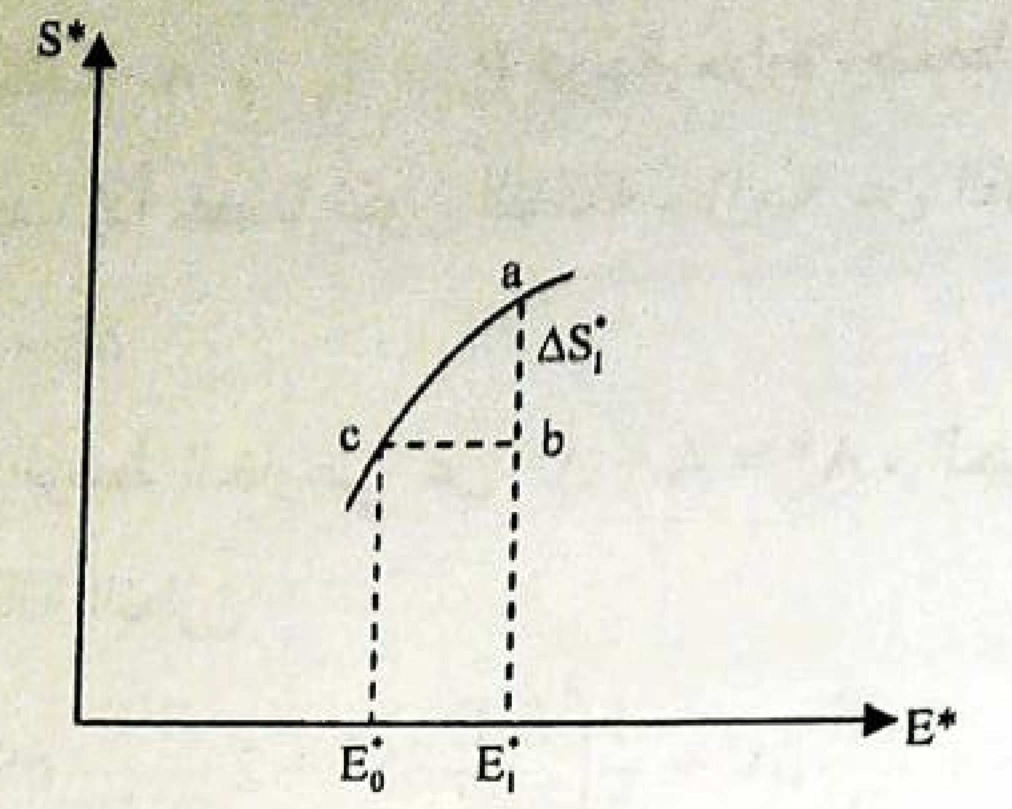
$$\Delta F \leq 0 \qquad (4.13)$$

لنلاحظ أن ما هو تحت "التصرف" لإنتاج العمل الأعظمي ليس كل تناقص الطاقة $-\Delta E$ وإنما تناقص $E - TS$. إن TS هو الجزء "المرتهن" من الطاقة غير المتاح لإنتاج العمل : إنه الفرق بين الطاقة الداخلية E والطاقة الحرة F يسمى الطاقة المرتبطة.

وتقع المساواة عندما لا تقوم النظمة A بأي عمل مع خضوعها لسيرورات عكوسة عفوية تبقى فيها درجة الحرارة والحجم ثابتين إلى أن تبلغ الطاقة الحرة F حدها الأدنى وهي حالة التوازن.

تقابل العلاقتان (4.9) و (4.13) برهان القضية 3.

لنفرض الآن أن A و A' ليستا في حالة التوازن، أي أن طاقة المجموع ولنرمز لها بـ $E^* = E' + E$ ليست ثابتة. إن الدالة $S^* = S^*(E^*)$ دالة متزايدة. يعني عدم التوازن أن الأنتروبية S_i^* المقابلة لـ E_i^* لا تتمثل بالنقطة a، الشكل.14. وإنما تنقص عنها بالمقدار ΔS_i^* وتتمثل بالنقطة b. يمثل المستقيم cb ازدياد الطاقة الكلية بشكل عكوس من E_0^* إلى E_i^* (S^* ثابتة). إنه عمل الجهاز B الذي يرد به العمل الأعظمي $-w_{max}$ الذي قدمه A له. إنه بالمناسبة أصغر عمل يمكن للجهاز B تقديمه لأنه لم ينقص شيئاً من طاقته، نرمز له بـ $-w_{max} = w_{Bmin}$.



الشكل.14

ومن جهة أخرى فإن تغيرات الأنتروبية الكلية والطاقة الكلية صغيرة نسبياً نظراً لكون A جزءاً صغيراً من A^*. يمكننا إذاً كتابة التغيرات على شكل تفاضل

$$\frac{\Delta S^*}{w_{Bmin}} = -\frac{dS^*}{dE^*} = -\frac{1}{T_0}$$

حيث T_0 درجة حرارة A'، ومنه نظراً لـ (4.8)

$$\Delta S^* = -\frac{1}{T_0}(\Delta E - T_0\Delta S + P_0 V)$$

وبما أن T_0 و P_0 ثابتان فإن

$$\Delta S^* = -\frac{1}{T_0}(\Delta E - T_0\Delta S + P_0\Delta V) \quad (4.14)$$

التي تعطينا الفرق بين قيمة أنتروبية A^* الفعلية وقيمتها العظمى عندما لا توجد النظمة A في وضع التوازن مع A'؛ ΔE، ΔS و ΔV هي طبعاً تغيرات طاقة وأنتروبية وحجم A.

3.4- المتراجحات الترموديناميكية

اقتصرنا في دراستنا لحالة التوازن الترموديناميكي على القول إن الأنتروبية S أعظمية وأن مشتقها الأول يساوي الصفر؛ لكن هذا الشرط شرط لازم يحدد الطرفية (أعظمية أو أصغرية) ليس إلا ويعطينا تساوي درجات الحرارة والضغط بين مختلف أجزاء النظمة A (أو تساويها بين A و A' كما أشرنا إلى ذلك أكثر من مرة). ولذا لابد لنا من دراسة المشتق الثاني للكمون الترموديناميكي الذي يجب أن يكون سالباً لأن الكمون أصغري في حالة التوازن. إن الكمون ϕ لجزء ما A من نظمة $A^* = A' + A$ هو كما رأينا في (4.8)

$$E - T_0 S + P_0 V$$

حيث E، S و V خاصة بالنظمة A و T_0 ، P_0 درجة حرارة وضغط 'A المنطبقة على درجة حرارة وضغط A في حالة التوازن. يجب إذاً عندما تكون النظمة منزاحة عن التوازن أن يكون

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V > 0 \qquad (4.15)$$

إنه العمل الأصغري الذي يبذله الوسط الخارجي عن $A^* = A + A'$ ، الجهاز B في مثال الرقم السابق، لإعادة التوازن. لدينا في جوار حالة التوازن

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial S}\delta S + \frac{\partial E}{\partial V}\delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\delta S \delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2\right)$$

حيث المشتقات هي من أجل S و V عند حدوث التوازن. وهكذا فإن $\frac{\partial E}{\partial S} = T$ و $\frac{\partial E}{\partial V} = -P$ وبما أن $T = T_0$ و $P = P_0$ فلا يبقى في (4.15) إلا ثلاثي الحدود بـ δS

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\delta S \delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2 > 0$$

إن شرط تحقق المتراجحة هو أن يكون معامل δS^2 موجباً

$$\frac{\partial^2 E}{\delta S^2} > 0 \qquad (4.16)$$

والمميز سالباً أو

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)^2 > 0 \qquad (4.17)$$

إن

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$$

ونظراً لـ $(1.20)_V$

$$= \frac{T}{C_V} \qquad (4.16)'$$

وبما أن $T > 0$ دوماً فإن الشرط (4.16) يعني أن الحرارة النوعية بحجم ثابت موجبة دوماً

$$C_V > 0 \qquad (4.18)$$

نكتب الشرط (4.17) على شكل جاكوبي آخذين أولى العلاقات (3.6) بعين الاعتبار

$$\frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} > 0$$

أو

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} < 0$$

ونكتبه على الشكل

$$0 > \frac{\frac{\partial(T,P)}{\partial(T,V)}}{\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}} = \frac{\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ \frac{\partial P}{\partial T} & \frac{\partial P}{\partial V} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial S}{\partial T} & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}$$

إن المخرج هو $\frac{C_V}{T}$ الموجب حسب '(4.16) ومنه

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0 \qquad (4.19)$$

التي تعبر ببساطة عن ترافق ارتفاع الحجم في درجة حرارة ثابتة مع انخفاض الضغط.

المتراجحتان (4.18) و (4.19) هما المتراجحتان الترموديناميكيتان اللتان تميزان التوازن المستقر وعدم تحققهما يعني أن التوازن غير مستقر ويستحيل وقوعه نظراً للفرضية الثانية في (1.§2.4).

نرى بالعودة إلى العلاقة (3.10) بين C_p و C_V بفضل المتراجحة (4.19) أن

$$C_P - C_V > 0$$

وبالتالي فإن

$$C_P > 0 \qquad (4.20)$$

إن كون

$$C_V = \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial E}{\partial S}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\frac{\partial S}{\partial T}$$

موجباً يعني أن E دالة رتيبة متزايدة بدرجة الحرارة في حجم ثابت، وعلى نفس النحو أن الأنتالبية H دالة رتيبة متزايدة بدرجة الحرارة في ضغط ثابت. هذا بينما الأنتروبية دالة رتيبة متزايدة بدرجة الحرارة في حجم ثابت وفي ضغط ثابت.

لنلاحظ أخيراً أن العلاقة (4.19) ومقلوب العلاقة (3.19) تبينان أن

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

أي أن مماس المنحني الكظوم (متساوي الأنتروبية) في المستوي (V, P) يقع تحت مماس المنحني متساوي الدرجة في نقطة ما (V, P) من المستوي، والمنحنيان متناقصان طبعاً، وهذا ما يبينه مخطط متساوي الدرجة ثابت = PV ومتساوي الأنتروبية ثابت = PV^γ في الشكل. 10a من أجل الغاز الكامل.

الفصل الثالث

القوانتن الإحصائية والترموديناميك

1-التوزعات الإحصائية............................ 113
2- الغاز الكامل.................................... 125
3- الغازات الحقيقية.............................. 139
4- إشعاع الجسم الأسود.......................... 148

1. التوزعات الإحصائية

1.1– التوزع القانوني (جيبس) Gibbs

إن التوزع الذي تخضع له النظمة المعزولة A هو التوزع الميكروقانوني حيث تعين الطاقة الثابتة، $E = E_0$، فوق مستوى في فضاء الطور وتلزمنا بإدخال دالة ديراك $\delta(E - E_0)$ في كل العلاقات، في التكاملات على وجه الخصوص. وهذا ما يجعل تغيرات الطاقة E، ترجحاتها الإحصائية التي سنعرفها فيما بعد أمراً مستحيلاً. ولذا يفضل عندما نريد أخذ هذه الترجحات بعين الاعتبار النظر إلى النظمة A كجزء صغير من نظمة كبيرة معزولة A^* – مؤلفة من النظمة A ومن المستودع الحراري، المحم A'، $A^* = A' + A$ – ذات طاقة ثابتة E^*، $E^* = E' + E$، تساوي عملياً طاقة A' $E' \simeq E^*$ و $E << E'$. تتبادل A و A' الطاقة ولم تعد طاقة A ثابتة كما في حال التوزع الميكروقانوني. يسمى هذا التوزع توزع جيبس القانوني. لم تعد دالة الكثافة (التوزع الإحصائي) للنظمة A، $\rho(p, q)$، حيث $p = p_1, ..., p_s$ و $q = q_1, ..., q_s$ هي الإحداثيات والاندفاعات في فضاء الطور ذي الـ 2s بعداً (s عدد درجات الحرية)، مقيدة بالبقاء في فوق المستوي المعين أعلاه بل يمكنها أخذ قيم مختلفة عن الصفر خارج هذا الحيز من فضاء الطور. لكن المتغيرات (p, q) التي تحدد النظمة A هي ذاتها في التوزع الميكروقانوني وتوزع جيبس القانوني؛ هذا يعني أن المقادير الترموديناميكية للنظمة A وتوزع احتمالات إحداثيات واندفاعات الجزيئات المكونة لها تبقى دون تغيير. نحصل على قيم هذه المقادير بالنظر إلى A كنظمة معزولة وتطبيق توزع جيبس على مجموعة جزئية منها أو بالنظر إلى A كلها كمجموعة جزئية من النظمة المعزولة A^* حيث إجراء الحسابات الإحصائية أسهل بكثير. الفارق الوحيد هو في تساوي احتمالات الحالات المجهرية في التوزع الميكروقانوني (E ثابتة) غير المحقق في التوزع القانوني ولكن فوارق توزع الاحتمالات تبقى صغيرة ولا تؤثر على حساب المقادير الترموديناميكية الجهرية.

يصح في التوزع القانوني التوزع الميكروقانوني على النظمة الكلية A^* المعزولة. لدينا ((2.15).1)

$$\rho = C\delta\left(E + E' - E^*\right)$$

وبما أن A^* مؤلفة من نظمتين فإن كثافة الاحتمال هي ((4.11)،1)

$$dP = C\delta(E + E' - E^*)\frac{d\phi}{dE}dE\frac{d\phi'}{dE'}dE'$$

حيث ϕ و ϕ' عدد حالات النظمتين A و A' التي طاقتها على الترتيب أصغر من E و E'.
نكتب هذه العلاقة بدليل عدد الحالات المتاحة (عنصري الحجم في فضائي الطور المعرفين بدرجات حرية A و A')

$$dP = C\delta(E + E' - E^*)d\Gamma d\Gamma' \tag{1.1}$$

إن العنصر التفاضلي dP هو كثافة احتمال أخذ النظمة A^* القيمة E^*، إلا أن ما يهمنا هو احتمال أخذ النظمة A القيمة E، A' و A^* نظمتان مساعدتان لا تعنينا مقاديرهما الترموديناميكية إلا لحساب $dP(E)$. لدينا

قضية 1 :

إن دالة الكثافة $\rho(p, q)$ بدليل الطاقة E هي

$$\rho(p, q) = \alpha e^{-\frac{E(p,q)}{T}} \tag{1.2}$$

وبالتالي فإن كثافة الاحتمال هي

$$dP(E) = \alpha e^{-\frac{E(p,q)}{T}}dpdq = \frac{e^{-\frac{E(p,q)}{T}}dpdq}{Z} \tag{1.3}$$

حيث ثابتة التنظيم

$$\alpha = \frac{1}{Z} = \frac{1}{\int e^{-\frac{E(p,q)}{T}}dpdq} \tag{1.4}$$

يطلق على Z اسم دالة التجزئة Partition.

لنذكر قبل البدء بالبرهان بعلاقتين أساسيتين في حساب الاحتمالات نطبقهما في فضاء الطور ذي الـ s درجة حرية هما

$$(1)\ P(q_1 < q_{10}, ..., q_s < q_{s_0}, p_1 < p_{10}, ..., p_s < p_{s_0}) = \underbrace{\int_{-\infty}^{q_{10}}...\int_{+\infty}^{p_{s_0}}}_{\text{2s تكامل}} \rho(p, q)dq_1...dq_s dp_1...dp_s$$

وعندما نريد تركيز انتباهنا على أحد المتغيرات بغض النظر عن القيم التي تأخذها المتغيرات الأخرى، على q_1 مثلاً فإن احتمال حصول المتغير q_1 قيماً أصغر من q_{10} هو

$$P(q_1 < q_{10}) = \int_{-\infty}^{q_{10}}dq_1\underbrace{\int...\int_{-\infty}^{+\infty}}_{\text{2s-1 تكامل}} \rho(p, q)dq_2... dq_s dp_1...dp_s \tag{2}$$

وبشكل خاص عندما نريد معرفة حصوله على القيمة q_{10} تحديداً فنكامل على $2s - 1$ متغيراً فقط

$$P(q_1 = q_{10}) = \underbrace{\int \dots \int_{-\infty}^{+\infty}}_{\text{2s-1 تكامل}} \rho(q_{10}, q_2 \dots q_s; p_1 \dots p_s)\, dq_2 \dots dp_s \qquad (3)$$

تكافئ هذه الكتابة المكاملة على 2s متغيراً بإدخال دالة ديراك $\delta(q_1 - q_{10})$

$$P(q_1 = q_{10}) = \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int}_{\text{2s تكامل}} \rho(q_1 \dots q_s; p_1 \dots p_s)\, \delta(q_1 - q_{10})\, dq_1 \dots dp_s \qquad (3)'$$

إن تطبيق العلاقة (3) على (1.1) عندما نريد حساب احتمال حصول النظمة A على الطاقة E تحديداً (نتجنب وضع E_0 حتى لا نعقد الرموز) يعني المكاملة على $d\Gamma'$ فقط و $\delta(E + E' - E^*)$ هي دالة الكثافة المقابلة لـ $\rho(q_{10}, q_2 \dots q_s; p_1 \dots p_1)$. نكتب إذاً

$$P(E) = \int C\delta(E + E' - E^*)\, d\Gamma' \qquad (4)$$

ومن جهة أخرى فإن ((4.12).1)

$$d\Gamma' = \frac{\Gamma'}{\Delta E'} dE' = \frac{e^{S'}}{\Delta E'} dE'$$

حيث $S' = Ln\Gamma'$ هي أنتروبية 'A و 'ΔE مجال طاقة منته، يرينا تكامل (4) أن

$$P(E) = \frac{C}{\Delta E'} e^{S'(E^* - E)} \qquad (5)$$

والمقدار $E^* - E$ صغير مما يسمح لنا بنشر 'S

$$S'(E') = S'(E^* - E) = S'(E^*) - E \left.\frac{\partial S'}{\partial E}\right|_{E' = E^*}$$

إن $\frac{\partial S'}{\partial E'} = \frac{1}{T}$ حيث T هي درجة الحرارة المشتركة بين A و 'A في حالة التوازن وبالتبديل في (5) نجد

$$P(E) = \frac{C}{\Delta E'} e^{S'(E^*)} e^{-\frac{E}{T}}$$

إن $S'(E^*)$ ثابت لأن E^* ثابتة وهكذا فالمعامل المضروب بالدالة الأسية $e^{-\frac{E}{T}}$ ثابتة نرمز لها بـ α ونرمز للطرف الأيسر ككثافة احتمال بـ $dP(E)$ وهي تعريفاً $\rho(p,q)dpdq$ ونكتب

$$dP(E) = \rho(p,q)\, dpdq = \alpha e^{-\frac{E(p,q)}{T}} dpdq \qquad (1.5)$$

ونكون بذلك قد برهنا (1.3). يبين تكامل طرفي هذه العلاقة أن

$$1 = \int dP(E) = \alpha \int e^{-\frac{E(p,q)}{T}} dpdq$$

ومنه العلاقة (1.4)

$$\alpha = \frac{1}{Z} = \frac{1}{\int e^{-\frac{E(p,q)}{T}} dpdq}$$

2.1- دالة التجزئة وحساب القيم الوسطية

تلعب دالة التجزئة دوراً أساسياً في التوزع القانوني. إن القيمة الوسطية لأي دالة $f(p, q)$ هي تعريفاً

$$\langle f \rangle = \int \rho(p, q) f(p, q) dpdq$$

وتساوي في التوزع القانوني حسب (1.5) و (1.4)

$$= \frac{\int e^{-\frac{E}{T}} f(p, q) dpdq}{\int e^{-\frac{E}{T}} dpdq} \qquad (1.6)$$

لدينا على سبيل المثال القيمة الوسطية لطاقة النظمة A

$$\langle E \rangle = \frac{\int e^{-\frac{E}{T}} E dpdq}{\int e^{-\frac{E}{T}} dpdq} \qquad (1.6)'$$

تسهل الكتابة عندما نلاحظ أن $\beta = \frac{1}{T}$ تعريفاً وأن الصورة ليست سوى مشتق المخرج (Z) بالنسبة لـ β مع إشارة ناقص أي أن

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} LnZ \qquad (1.7)$$

سنكتب غالباً دالة الكثافة على الشكل $\frac{e^{-\beta E}}{Z}$.

لنحسب الانحراف التربيعي الوسطي للطاقة :

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E - \langle E \rangle \rangle^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

إن $e^{-\beta E}E^2$ تحت إشارة التكامل في صورة (1.6) تعطينا المشتق الثاني لـ Z بالنسبة لـ β أي أن

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

نأخذ الطرف الأخير في (1.7) بعين الاعتبار ونكتب

$$\langle E^2 \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right) + \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta}\langle E \rangle + \langle E \rangle^2$$

ومنه

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta}\left(-\frac{\partial}{\partial \beta} LnZ\right) = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} LnZ \qquad (1.8)$$

إن القيمة الوسطية للطاقة هي طاقة النظمة الترموديناميكية، نرى من (1.8) نظراً لأن الانحراف التربيعي الوسطي موجب أن

$$\frac{\partial E}{\partial \beta} \leq 0$$

وبالتالي $0 \geq \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial T}$ (حيث $\left(\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{T^2}\right)$ وهكذا

<u>قضية 2</u> :

إن الطاقة دالة متزايدة بدرجة الحرارة.

ليكن λ وسيطاً خارجياً، عرفنا القيمة الوسطية للقوة المقابلة له بأنها ناقص وسطي مشتق الطاقة بالنسبة للوسيط λ

$$\langle F_\lambda \rangle = -\frac{\langle \partial E \rangle}{\partial \lambda}$$

وحسب (1.6)

$$= -\frac{\int \frac{\partial E}{\partial \lambda} e^{-\beta E} dpdq}{\int e^{-\beta E} dpdq}$$

والصورة هي $\frac{1}{\beta}\frac{\partial Z}{\partial \lambda}$ وبالتالي

$$\langle F_\lambda \rangle = \frac{1}{\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial \lambda} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial LnZ}{\partial \lambda} \qquad (1.9)$$

وعندما يكون الوسيط الخارجي هو الحجم V فإن القيمة الوسطية للقوة هي الضغط (نرمز له بـ p صغيرة لتمييزه عن الاحتمال)

$$p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial LnZ}{\partial V} \qquad (1.10)$$

إن Z تعريفاً تابعة لـ β (أي لدرجة الحرارة) وللطاقة E التي هي بدورها تابعة للحجم $E = E(S, V)$ وهكذا فإن العلاقة السابقة تربط بين الضغط والحجم ودرجة الحرارة وهي بالتالي معادلة حالة للنظمة.

إن الطاقة الترموديناميكية $E = \langle E \rangle$ المعبر عنها بـ (1.7) تابعة للأنتروبية والحجم لـ (S, V) كما نعلم، أو بصورة عامة للوسطاء الخارجية λ_i ولـ $\beta = \frac{\partial S}{\partial E}$، هذا يعني أن LnZ تابع هو أيضاً لهذين المتغيرين.

نكتب تفاضله على الشكل

$$dLnZ = \frac{\partial LnZ}{\partial \beta}d\beta + \frac{\partial LnZ}{\partial \lambda}d\lambda \qquad (1.11)$$

ونظراً لـ (1.7) و (1.9)

$$= -Ed\beta + \beta\langle F \rangle d\lambda = -Ed\beta + \beta dw$$

حيث dw العمل الذي تنتجه النظمة، ونكتب بملاحظة $d(\beta E) = Ed\beta + \beta dE$ وأخذ ((2.5).2) و((2.4).2) بعين الاعتبار

$$d\left(LnZ + \beta E\right) = \beta\left(dE + dw\right) = \beta dQ = \frac{dQ}{T} = dS$$

ومنه

$$S = LnZ + \beta E \qquad (1.12)$$

لنلاحظ أن هذه الكتابة تتفق مع تعريف الأنتروبية $S = Ln\Gamma$ ذلك أنه من الممكن كتابة $dP(E)$ وبالتالي Z في فضاء الطاقات حيث $dpdq = \Gamma(E)dE$ على الشكل

$$Z = \int_E \Gamma(E)e^{-\beta E}dE$$

ويمكن اعتبار قيمة التكامل مساوية لقيمة الدالة المكاملة من أجل $E = \langle E \rangle$ لأن $\Gamma(E)$ دالة متزايدة بسرعة كبيرة و $e^{-\beta E}$ متناقصة بسرعة وللدالة المكاملة قيمة عظمى حادة جداً عندما تصل الطاقة E إلى قيمتها الوسطية. نكتب إذاً $E = \langle E \rangle$

$$Z = \Gamma\left(\langle E \rangle\right)e^{-\beta\langle E \rangle}$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين نحصل من جديد على العلاقة (1.12) التي نكتبها بضرب طرفيها بـ $\frac{1}{\beta} = T$ على الشكل

$$E - TS = -TLnZ$$

والطرف الأيسر هو طاقة هيلمهولتز الحرة F $(2.(3.4)_I)$ ونكون قد عرفناها هي أيضاً بدليل دالة التجزئة

$$F = E - TS = -TLnZ \qquad (1.13)$$

ونتحقق بسهولة بالمقارنة مع (1.12) و (1.10) أن

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S = -LnZ - \beta E \qquad (1.13)'$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p = -T\frac{\partial LnZ}{\partial V} \qquad (1.13)''$$

سنتوقف هنا عن إعطاء الأمثلة التي تبين لنا الصلة بين المقادير الترموديناميكية الجهرية ودالة التجزئة Z التي استخلصناها من المعطيات المجهرية وبالتالي الإحصائية للنظمة.

3.1– توزع السرع (توزع ماكسويل)

يمكن كتابة الطاقة $E(p,q)$ في التوزع القانوني على شكل طاقتين، إحداهما الطاقة الحركية للنظمة التي تتوقف على الاندفاعات العامة وحدها وسنرمز لها بـ $K(p)$ حتى لا يقع اللبس مع T التي خصصناها لدرجة الحرارة هنا، والثانية التي تتوقف على الإحداثيات العامة وحدها وهي الطاقة الكامنة ونرمز لها بـ $U(q)$

$$E(p,q) = K(p) + U(q)$$

وتصبح كثافة احتمال الطاقة (1.3) جداء كثافتي احتمال مستقلتين الواحدة عن الأخرى

$$dP(E) = dP(p)dP(q) = \alpha e^{-\frac{K(p)}{T}}dp\, e^{-\frac{U(q)}{T}}dq \qquad (1.3)'$$

نكتب إذاً

$$dP(p) = ae^{-\frac{K(p)}{T}}dp \qquad (1.14)$$

$$dP(q) = be^{-\frac{U(q)}{T}}dq \qquad (1.15)$$

حيث a و b ثابتتا تنظيم نحصل عليهما بجعل التكامل في هاتين العلاقتين مساوياً للواحد.

لنفرض أن الاندفاعات هي الاندفاعات الديكارتية ولنحسب في هذه الحالة (1.14) من أجل ذرة واحدة من ذرات النظمة (العنصر التفاضلي هو $(dp_x dp_y dp_z)$) :

$$dP(p) = ae^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mT}}dp_x dp_y dp_z \qquad (1.14)'$$

الطرف الأيمن هو جداء ثلاثة عناصر تفاضلية. نحدد a بأن نكتب

$$\frac{1}{a} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-p^2}{2mT}}dp\right)^3 = (2mT\pi)^{3/2} \qquad (1.16)$$

حيث كاملنا الدالة الغاوصية :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

يكتب الاحتمال '(1.14) عادة بدليل السرعة $dp = mdv$ مما يدخل m^3 في الصورة ونحصل على

$$\int dP(v_x)dP(v_y)dP(v_z) = \frac{m^3}{(2mT\pi)^{3/2}}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv^2}{2T}}dv\right)^3 \qquad (1.17)$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv^2}{2T}}dv\right)^3$$

إنه جداء ثلاثة احتمالات متساوية

$$\int dP(v_x) \text{ ، } \int dP(v_y) \text{ ، } \int dP(v_z)$$

ملاحظة 1 :

حسبنا توزع الطاقة الحركية (توزع السرع) عندما تتكون حركة الجسيمات من حركة انسحابية (لا تأخذ أبعاد الجسيم بعين الاعتبار) فهي حركة الذرات عندما يكون الغاز وحيد الذرات وهي حركة مركز كتلة الجزيء عندما يأخذ الغاز شكل جزيئات متعددة الذرات ولكنها ليست كل الطاقة الحركية ويجب أن نأخذ بعين الاعتبار حركات الجزيء الاهتزازية والدورانية.

ملاحظة 2 :

لا توجد صعوبة تُذكر في الانتقال من الإحداثيات الديكارتية إلى الإحداثيات الكروية (v, θ, φ) حيث نكتب عنصر الحجم

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\theta d\theta d\varphi dv$$

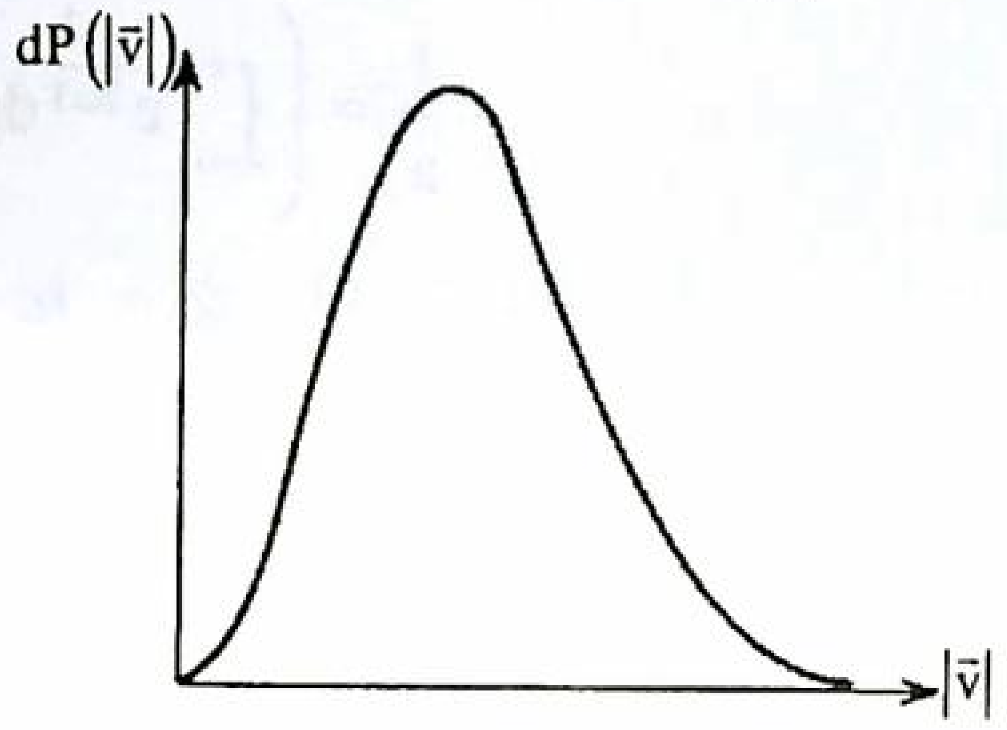
v هي القيمة المطلقة للسرعة. يأخذ '(1.14) من أجل $dv_x dv_y dv_z$ الشكل

$$dP(|\bar{v}|) = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^2 \sin\theta d\theta d\varphi dv \qquad (1.14)''$$

نكامل على الزاويتين القطبيتين، θ بين 0 و π، φ بين 0 و 2π فنحصل على $\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta = 4\pi$ ومن ثم على توزع احتمال القيمة المطلقة للسرعة

$$dP(|\bar{v}|) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^2 dv \qquad (1.18)$$

يبين، الشكل.1، تغيرات $dP(|\bar{v}|)$ بدليل $|\bar{v}|$ المختلف عن التوزع الغاوصي



الشكل.1

لنقم ببعض التطبيقات ولنحسب الآن انطلاقاً من أحد الجداءات الثلاثة المتساوية في (1.17) وسطي مربع السرعة $i = 1, 2, 3$

$$\langle v_i^2 \rangle = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_i^2 e^{-\frac{mv_i^2}{2T}} dv_i$$

إن قيمة التكامل هي $\frac{\sqrt{\pi}}{2}\alpha^{-3/2}$ [1] حيث $\frac{m}{2T} = \alpha$ ومنه

---

[1] نحسب التكاملات $I_n = \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^n dx$ حيث $n \geq 0$ بأخذ المشتقات بالنسبة للوسيط α على النحو التالي

$$I_0 = \alpha^{-1/2} \int_0^\infty e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-1/2} \qquad (1) \text{ (الدالة المكاملة زوجية)}$$

$$I_1 = \alpha^{-1} \int_0^\infty e^{-y^2} y dy = \frac{\alpha^{-1}}{2} \int_0^\infty e^{-x} dx = \alpha^{-1} \left(-\frac{1}{2} e^{-x}\right)_0^\infty = \frac{1}{2} \alpha^{-1} \qquad (2)$$

$$\langle v_i^2 \rangle = \frac{T}{m} \qquad (1.19)$$

وهكذا فإن الطاقة الحركية الوسطية للذرة هي

$$\varepsilon = \frac{3T}{2} \qquad (1.19)'$$

تبرر هذه النتيجة كتابتنا لدرجة الحرارة (المطلقة) منذ البداية على شكل طاقة؛ نكتب ε عندما نقيس درجة الحرارة بالدرجة وليس بالطاقة

$$\varepsilon = \frac{3kT}{2} \qquad (1.20)$$

والطاقة الحركية الوسطية للنظمة المؤلفة من N ذرة هي $\frac{3NT}{2}$

لنحسب أيضاً القيمة الوسطية لـ $|\vec{v}|$. لدينا من (1.18)

$$\langle|\vec{v}|\rangle = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^3 dv$$

وبتطبيق العلاقة (5) من الهامش، $(r = 1)$، نجد

$$\langle|\vec{v}|\rangle = \left(\frac{8T}{\pi m}\right)^{1/2} \qquad (1.21)$$

نحسب بنفس الشكل الانحراف التربيعي الوسطي ونحصل على $\langle v^2\rangle - \langle v\rangle^2 = \langle v_1^2\rangle + \langle v_2^2\rangle + \langle v_3^2\rangle - \langle|\vec{v}|\rangle^2$

من (1.19) و (1.21)

نستعمل التكامل بالتجزئة لحساب $n! = \int_0^\infty e^{-x}x^n dx$: $\int_0^\infty e^{-x}dx = 1$ و $\int_0^\infty e^{-x}x^n dx = -\int_0^\infty x^n de^{-x} = -\left[x^n e^{-x}\right]_0^\infty + n\int_0^\infty x^{n-1}e^{-x}dx$

وبالتكرار نحصل على n!

نحصل بالتدرج من I_0 و I_1 على I_n

$$I_n = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^{n-2} dx\right) = -\frac{\partial I_{n-2}}{\partial\alpha} \qquad (3)$$

وهكذا فإن

$$I_2 = -\frac{\partial I_0}{\partial\alpha} = \frac{\sqrt{\pi}}{4}\alpha^{-3/2} \qquad (4)$$

ونجد من أجل n زوجية

$$I_{2r} = \frac{(2r-1)!!}{2^{r+1}}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2r+1}}} \qquad (4)'$$

حيث $(2r-1)!! = 1.3.5..(2r-1)$، عاملي الأعداد الفردية.

$$I_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

ومن أجل n فردية

$$I_{2r+1} = \frac{r!}{2\alpha^{r+1}} \qquad (5)$$

نحسب I_n كذلك بدليل الدالة Γ لأولر Euler :

$$I_n = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{n+1}{2}} \int_0^\infty e^{-y} y^{\frac{n-1}{2}} dy = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{n+1}{2}}\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \qquad (6)$$

$$\left\langle (\Delta v)^2 \right\rangle = \frac{T}{m}\left(3 - \frac{8}{\pi}\right) \qquad (1.22)$$

ونحصل على السرعة الأكثر احتمالاً ونرمز لها بـ $\tilde{v}$ بمساواة مشتق $\frac{dP}{dv}$ في (1.18) بالصفر لنجد

$$\tilde{v} = \left(\frac{2T}{m}\right)^{1/2} \qquad (1.23)$$

لنحسب عوضاً عن احتمال p في '(1.14) احتمال الطاقة الحركية ولنرمز لها بـ E. نكتب '(1.14) بالإحداثيات الكروية كما في "(1.14) ونلاحظ للتنظيم بعد المكاملة على الزاويتين القطبيتين أن

$$dP = 4\pi a e^{-\frac{p^2}{2mT}} p^2 dp$$

وحسب (1.16)

$$4\pi a = 4\pi\left(\frac{1}{2m\pi T}\right)^{3/2}$$

نكتب p^2dp بدليل E و dE على الشكل

$$p^2dp = 2mE\,\frac{mdE}{\sqrt{2mE}}$$

وتصبح كثافة الاحتمال

$$dP(E) = 4\pi\left(\frac{1}{2\pi mT}\right)^{3/2} e^{-\frac{E}{T}} 2^{1/2} m^{3/2} \sqrt{E}\, dE$$

$$dP(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi T^3}} e^{-\frac{E}{T}} \sqrt{E} dE \qquad (1.24)$$

لنحسب أخيراً احتمال السرع الزاوية في حركة الجزيء الدورانية.

لدينا من كتاب الميكانيك ((2.23).5).I)

$$E_{rot} = \frac{1}{2}\left(I_1\omega_1^2 + I_2\omega_2^2 + I_3\omega_3^2\right) \qquad (1.25)$$

حيث I_1، I_2، I_3 هي عزوم العطالة الرئيسية و ω_1، ω_2، ω_3 مساقط السرعة الزاوية على محاور عزوم العطالة الرئيسية. نكتب هذه الطاقة بشكل يذكرنا بكتابة الطاقة الحركية بدليل مربع الاندفاعات بأن نكتب $M_j = I_j\omega_j$؛ تلعب M_j دور الاندفاع العام P_j و I_j دور الكتلة المقابلة.

$$E_{rot} = \frac{1}{2}\left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3}\right)$$

$$dP(M) = (2\pi T)^{-3/2} (I_1I_2I_3)^{-1/2} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3}\right)} dM_1dM_2dM_3$$

ذلك أن الفرق الوحيد في حساب ثابتة التنظيم مع (1.16) هو إحلال $(I_1I_2I_3)^{-1/2}$ محل $m^{-3/2}$. ننتقل بسهولة إلى $d\omega_j = \frac{dM_j}{I_j}$ وتصبح كثافة الاحتمال

$$dP(\omega) = (2\pi T)^{-3/2} (I_1I_2I_3)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}\left(I_1\omega_1^2 + I_2\omega_2^2 + I_3\omega_3^2\right)} d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 \qquad (1.26)$$

5.1- مبرهنة التوزع بالتساوي

لنفرض أن الطاقة الكلية للنظمة تأخذ شكلاً تربيعياً بالإحداثيات العامة والاندفاعات العامة التي تحددها، أي أنه من الممكن كتابة الهاميلتوني الكلي للنظمة على الشكل التالي

$$H = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2}\alpha_i x_i^2 = \sum_{i=1}^{n} h_i \tag{1.27}$$

حيث المقادير x_i إحداثيات أو اندفاعات، يقابل كل متغير x_i هاميلتوني جزئي هو $h_i = \frac{1}{2}\alpha_i x_i^2$، α_i ثابتة و n عدد الإحداثيات أو الاندفاعات العامة التي تدخل في حساب H.

مبرهنة 1 :

إن القيمة الوسطية للهاميلتوني الجزئي h_i، من أجل كل $i : i = 1, \ldots n$ هي

$$\langle h_i \rangle = \frac{1}{2}T$$

وبالتالي

$$\langle H \rangle = \frac{n}{2}T \tag{1.28}$$

تعمم هذه المبرهنة ما حصلنا عليه في (1.19) : الطاقة الحركية للذرة – الطاقة الانسحابية البحتة – هي $\frac{3T}{2}$.

نكتب حسب تعريف القيمة الوسطية

$$\langle h_i \rangle = \frac{\int \frac{\alpha_i x_i^2}{2} e^{-\frac{H}{T}} dx_1 \ldots dx_n}{\int e^{-\frac{H}{T}} dx_1 \ldots dx_n}$$

إن الصورة والمخرج هي جداء n تكاملاً مستقلة عن بعضها

$$= \frac{\int \frac{\alpha_i x_i^2}{2} e^{-\frac{h_i}{T}} dx_i \left(\prod_{j \neq i} \int e^{-\frac{h_j}{T}} dx_j \right)}{\int e^{-\frac{h_i}{T}} dx_i \left(\prod_{j \neq i} \int e^{-\frac{h_j}{T}} dx_j \right)} \tag{1.29}$$

$$= \frac{\int_0^{+\infty} \alpha_i x_i^2 e^{-\frac{h_i}{T}} dx_i}{2\int_0^{+\infty} e^{-\frac{h_i}{T}} dx_i} = \frac{1}{2}\alpha_i \frac{I_2}{I_0}$$

ومن (1) و(4) في الهامش (1)

$$= \frac{1}{2}T$$

وهو المطلوب.

رأينا في الميكانيك أنه يمكن دوماً كتابة الطاقة الحركية على شكل تربيعي

$$K = \frac{1}{2}\sum_{k,\ell} A_{k\ell} q'^{\ell} q'^{k} \qquad (I.(6.(1.18))$$

كما رأينا في نهاية الفقرة 2 من الفصل الخامس من هذا الكتاب أنه يمكن وضع الصيغ التربيعية على شكل قانوني تحذف فيه الحدود (المستطيلة) من الشكل $q'^{\ell}q'^{k}$ ولا يبقى إلا الحدود المربعة q'^2. وهكذا فإن التوزع بالتساوي ينطبق بشكل خاص على كل الطاقات الحركية. عندما لا يكون الهاميلتوني الكلي من الشكل (1.27) فكثيراً ما يمكن كتابته على الشكل

$$H = H_1 + H_2$$

حيث H_1 من الشكل (1.27) ويشمل الطاقة الحركية و $H_2(q, p)$ ليس تربيعياً بالمتغيرات. تبقى المبرهنة صحيحة بالنسبة لكل المتغيرات الواردة في $H_1 = \sum_i h_i$ ذلك أن القيمة الوسطية في (1.29) تأخذ عندئذ الشكل

$$\langle h_i \rangle = = \frac{\int \frac{\alpha_i x_i^2}{2} e^{-\frac{h_i}{T}} dx_i \left(\prod_{j\neq i}\int e^{-\frac{h_j}{T}} dx_j\right)\left(\int e^{-\frac{H_2}{T}} dq dp\right)}{\int e^{-\frac{h_i}{T}} dx_i \left(\prod_{j\neq i}\int e^{-\frac{h_j}{T}} dx_j\right)\left(\int e^{-\frac{H_2}{T}} dq dp\right)}$$

ونحصل على ذات النتيجة $\langle h_i \rangle = \frac{T}{2}$.

إن القيمة الوسطية لكل متغير تربيعي تساوي $\frac{T}{2}$.

2. الغاز الكامل

1.2- توزع بولتزمان

نقول عن الغاز إنه كامل عندما يمكن إهمال التفاعلات بين جسيماته وهو ما يحدث عندما تكون هذه التفاعلات ضعيفة فعلاً أيا كانت المسافة الفاصلة بين الجسيمات أو عندما تصبح هذه المسافة بين الجسيمات كبيرة إلى حد تصبح فيه التفاعلات مهملة، أي عندما يصبح الغاز مخلخلاً وهي الحالة الأهم.

لنحسب عدد الجسيمات ذات الطاقة $\frac{p^2}{2m}$ الموجودة في واحدة الحجوم من غاز عدد جسيماته N ويحتل حجماً V . نرمز لهذا العدد بـ $dN(p)$، يتحول الطرف الأيسر من '(1.14) إلى $dP(p) = \frac{dN(p)}{N}$ وبما أننا نحسب في واحدة الحجوم فيجب تقسيم الطرف الأيمن على V، وتبقى ثابتة التنظيم a دون تغيير. لدينا إذاً

$$dN(p) = \frac{N}{V}\frac{1}{(2\pi mT)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mT}} dp_x dp_y dp_z \qquad (2.1)$$

وبدليل السرعة، كما في (1.17)

$$dN(v) = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2T}} dv_x dv_y dv_z \qquad (2.2)$$

لنحسب كذلك عدد الجسيمات ذات الطاقة المعينة في واحدة الحجوم عندما يكون الغاز خاضعاً إلى حقل خارجي. لنفرض أن طاقة الجسيم الكامنة هي $u(x, y, z)$ حيث $r = (x, y, z)$ هي إحداثيات الجسيم - إحداثيات مركز كتلته تحديداً. نكتب هنا كما في (1.15)

$$dP(r) = \frac{dN(r)}{N} = b\, e^{-\frac{u(x,y,z)}{T}} dxdydz$$

إن $Nb\, e^{-\frac{u(x,y,z)}{T}}$ هي كثافة الجسيمات في النقطة $r = (x, y, z)$، ومنه كثافة الجسيمات في النقطة r_0 حيث الطاقة الكامنة مساوية للصفر $u(x_0, y_0, z_0) = 0$، إنها Nb ونرمز لها بـ n_0، لدينا

$$dN_r = n_0 e^{-\frac{u(x,y,z)}{T}} dxdydz \qquad (2.3)$$

تعرف هذه العلاقة باسم توزع بولتزمان.

لنطبق هذه العلاقة عندما يكون الحقل الخارجي الذي يخضع له الغاز هو حقل التثاقل، ولنأخذ سطح الأرض مبدأ قياس الطاقة الكامنة. إن $u = mgz$، حيث m كتلة الجسيم و z ارتفاعه عن سطح

الأرض، g ثابتة التثاقل في منطقة القياس. لا يتوقف dN_r إلا على المتغير z، لدينا بالتالي كثافة الجسيمات $n_z = \frac{dN_r}{dxdydz}$ الواقعة على ارتفاع z عن سطح الأرض

$$n_z = n_0 e^{-\frac{mgz}{T}} \qquad (2.4)$$

تعرف هذه العلاقة باسم الصيغة البارومترية : تتناقص كثافة الغاز الكامل بشكل أسي عندما يبتعد عن سطح الأرض؛ يندر الأكسجين في أعالي الجبال كما هو معروف. ومن جهة أخرى، فإن الدالة تتناقص بسرعة أكبر من أجل الجزيئات ذات الكتلة الأكبر ولذا يطغى الهدروجين على غيره من الغازات في الأجواء العليا.

هذا عندما نكون قريبين من سطح الأرض، أما عندما نبتعد عنها كثيراً فإن g لم تعد ثابتة ولابد من كتابة الطاقة الكامنة على شكل $-\frac{GmM}{r}$ حيث G ثابتة التثاقل الكوني. تتعدم هذه الطاقة في اللانهاية $r \to \infty$، هذا يعني عندما نكتب

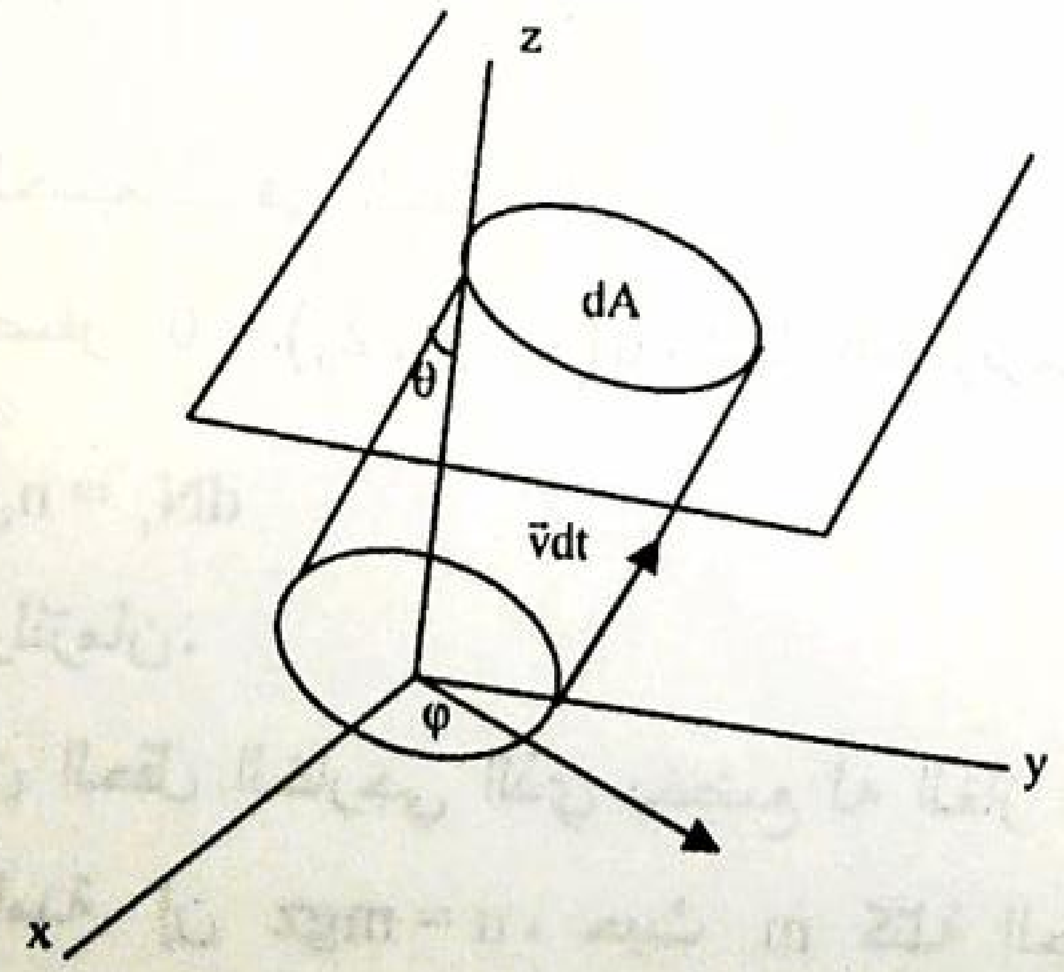
$$n_r = n_0 e^{\frac{GmM}{rT}} \qquad (2.4)'$$

أن $n_\infty \neq 0$. إلا أنه يستحيل توزع مقدار منته من الغاز (الكثافة n_0) على حجم لامتناه، لا تنعدم الكثافة في أي نقطة من نقاطه. نستخلص من هذا أن توزع بولتزمان الذي يفترض التوازن الترموديناميكي لا يصح في حال الغاز الموجود في حقل التثاقل، لا يصح في حال الأجواء التي يستحيل عليها الوجود في حال التوازن : يتبدد الغاز بشكل مستمر في كل الفضاء.

حساب عدد الجسيمات التي تصطدم بوحدة سطوح الوعاء الحاوي للغاز في واحدة الزمن.

لنركز انتباهنا على متجهة سرعة واحدة تعمل زاوية مقدارها θ مع العمودي على سطح الوعاء، الشكل.2، وليكن dA عنصر السطح. إن حجم الأسطوانة ذات القاعدة dA والمولد $\vec{v}dt$ هو $dAv\cos\theta dt$ وعدد الجسيمات ذات السرعة $\vec{v}$ في هذا الحجم هو حسب (2.2).

$$dN(v)dAv\cos\theta dt$$



الشكل.2

وعدد الجسيمات ذات السرعة $\vec{v}$ التي تصطدم بواحدة السطوح بواحدة الزمن هو بتقسيم هذا العدد على $dAdt$. أما عدد الجسيمات التي تتراوح سرعتها بين $\vec{v}$ و $\vec{v}+d\vec{v}$ التي تصطدم بواحدة السطوح بواحدة الزمن فهو

$$dN(v)\, v\cos\theta\, dv_x dv_y dv_z \tag{2.5}$$

سنكامل هذه العلاقة في الإحداثيات الكروية v، θ، φ حيث عنصر الحجم هو $v^2\sin\theta d\theta d\varphi dv$ مع الملاحظة أننا نكامل من أجل $0<\theta<\frac{\pi}{2}$ فقط لأن متجهات السرعة التي تعمل زاوية $\theta>\frac{\pi}{2}$ مع Oz لا تلاقي السطح. نرمز للعدد الكلي المطلوب بـ ν ونكامل آخذين بعين الاعتبار (2.2). لدينا

$$\nu=\frac{N}{V}\underbrace{\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}v^3 e^{-\frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2T}}dv}\int_0^{\pi/2}\sin\theta\cos\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi$$

لنلاحظ أن المقدار فوق التفريعة هو السرعة الوسطية مقسومة على 4π والتي تعطي عند حسابها المقدار (1.21) والتكامل على θ و φ، يعطي على الترتيب $\frac{1}{2}$ و 2π. وهكذا

$$\nu=\frac{N}{V}\frac{\langle|\vec{v}|\rangle}{4\pi}\cdot\pi=\frac{1}{4}\frac{N}{V}\langle|\vec{v}|\rangle \tag{2.6}$$

ومن (1.21)

$$\nu=\frac{N}{V}\left(\frac{T}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

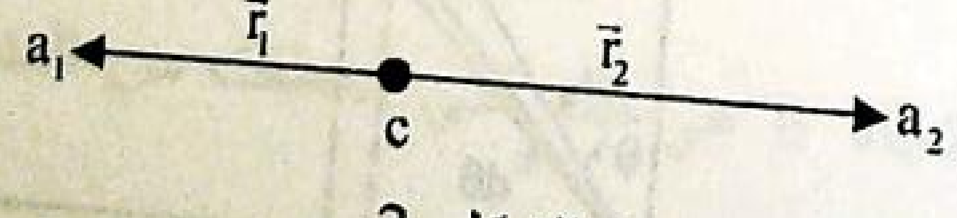
وبتطبيق معادلة الغاز الكامل $PV=NT$ نحصل على

$$\nu=\frac{P}{\sqrt{2\pi mT}} \tag{2.7}$$

2.2– تصادم الجسيمات

لنعين وضع جسيمين من جسيمات الغاز بالمتجهتين $\vec{r}_1$ و $\vec{r}_2$، متخذين من مركز كتلتيهما c (نـ السرعة الثابتة كما نعلم) مبدأ المتجهات، الشكل.3. لدينا

$$m_1\vec{r}_1+m_2\vec{r}_2=0$$



الشكل.3

ولنحسب $\vec{r}_1$ و $\vec{r}_2$ بدليل

$$\vec{r}=\vec{r}_1-\vec{r}_2$$

وعدد الجسيمات ذات السرعة $\vec{v}$ التي تصطدم بواحدة السطوح بواحدة الزمن هو بتقسيم هذا العدد على $dAdt$. أما عدد الجسيمات التي تتراوح سرعتها بين $\vec{v}$ و $\vec{v}+d\vec{v}$ التي تصطدم بواحدة السطوح بواحدة الزمن فهو

$$dN(v)\, v\cos\theta dv_x dv_y dv_z \tag{2.5}$$

سنكامل هذه العلاقة في الإحداثيات الكروية v، θ، φ حيث عنصر الحجم هو $v^2 \sin\theta d\theta d\varphi dv$ مع الملاحظة أننا نكامل من أجل $0<\theta<\frac{\pi}{2}$ فقط لأن متجهات السرعة التي تعمل زاوية $\theta>\frac{\pi}{2}$ مع Oz لا تلاقي السطح. نرمز للعدد الكلي المطلوب بـ ν ونكامل آخذين بعين الاعتبار (2.2). لدينا

$$\nu = \frac{N}{V}\underbrace{\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3 e^{\frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2T}}dv}\int_0^{\pi/2}\sin\theta\cos\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi$$

لنلاحظ أن المقدار فوق التفريعة هو السرعة الوسطية مقسومة على 4π والتي تعطي عند حسابها المقدار (1.21) والتكامل على θ و φ، يعطي على الترتيب $\frac{1}{2}$ و 2π. وهكذا

$$\nu = \frac{N}{V}\frac{\langle|\vec{v}|\rangle}{4\pi}\cdot\pi = \frac{1}{4}\frac{N}{V}\langle|\vec{v}|\rangle \tag{2.6}$$

ومن (1.21)

$$\nu = \frac{N}{V}\left(\frac{T}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

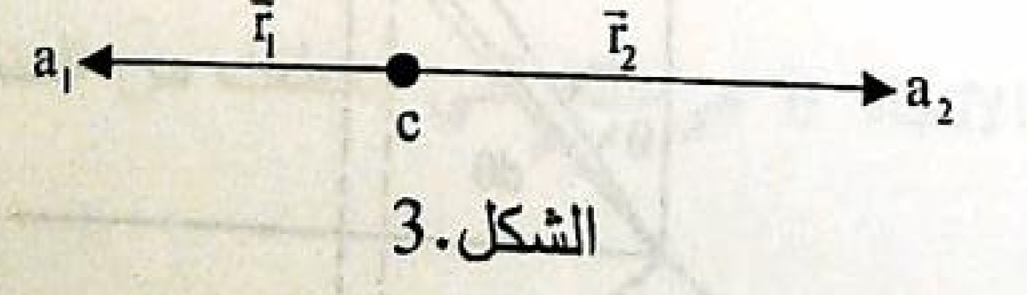
وبتطبيق معادلة الغاز الكامل $PV=NT$ نحصل على

$$\nu = \frac{P}{\sqrt{2\pi mT}} \tag{2.7}$$

2.2- تصادم الجسيمات

لنعين وضع جسيمين من جسيمات الغاز بالمتجهتين $\vec{r}_1$ و $\vec{r}_2$، متخذين من مركز كتلتيهما c (ذي السرعة الثابتة كما نعلم) مبدأ المتجهات، الشكل.3. لدينا

$$m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2 = 0$$



الشكل.3

ولنحسب $\vec{r}_1$ و $\vec{r}_2$ بدليل

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

نرى بسهولة أن $\bar{r}_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}\bar{r}$ و $\bar{r}_2 = \frac{-m_1}{m_1 + m_2}\bar{r}$ وأن الطاقة الحركية الكلية للجسيمين هي

$$\frac{m_1 r_1'^2}{2} + \frac{m_2 r_2'^2}{2} = \frac{1}{2}\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r'^2$$

حيث ترمز ' إلى المشتق بالنسبة للزمن. نرمز للكتلة في الحد الثاني بـ m ونسميها الكتلة المختصرة

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \qquad (2.8)$$

ونكتب الطاقة الحركية على الشكل $\frac{mv^2}{2}$ حيث $\bar{v} = \frac{d\bar{r}}{dt}$ هي $\bar{v}_1 - \bar{v}_2$ السرعة النسبية للجسيم الأول بالنسبة للجسيم الثاني $\frac{d\overline{a_2 a_1}}{dt} = \bar{v}_1 - \bar{v}_2$.

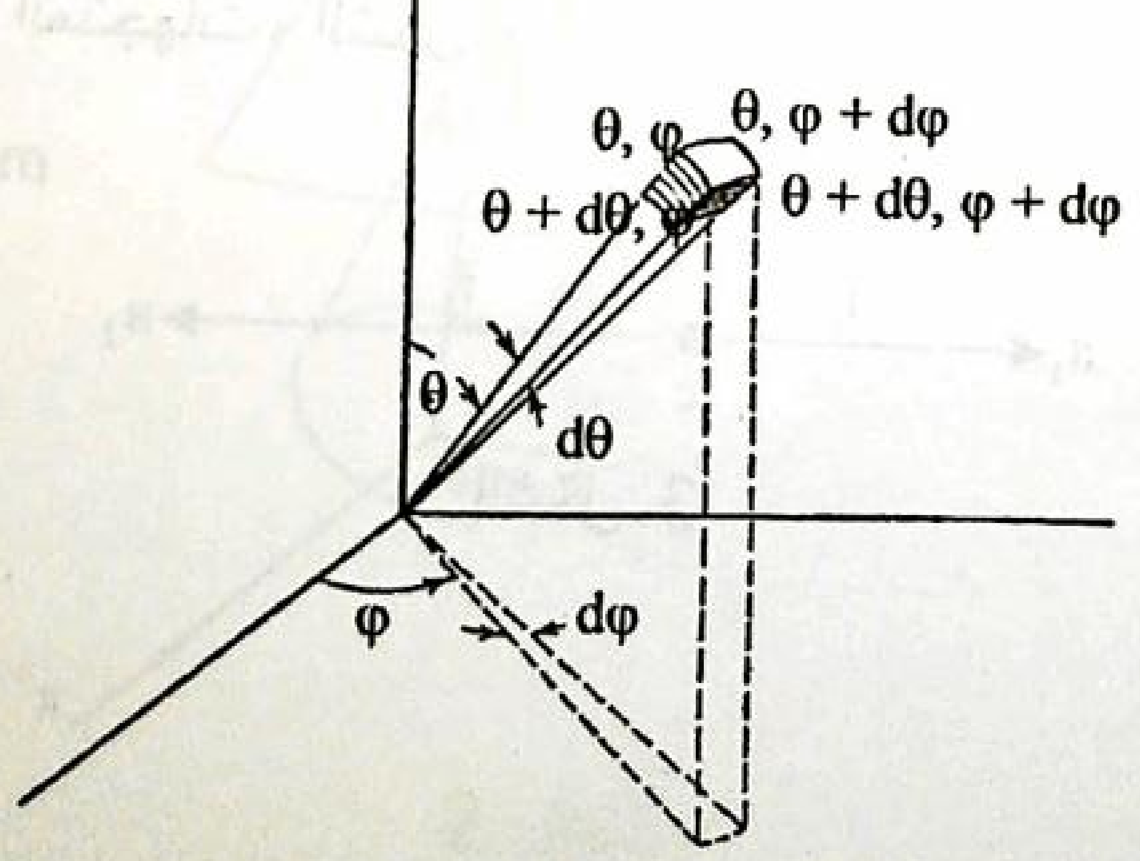
وهكذا فإن توزع السرع النسبية للغاز الكامل لا يختلف عن توزع السرع المطلقة إلا بأخذ الكتلة المختصرة المعرفة بـ (2.8) عوضاً عن كتلة الجسيم. إن كتل الجسيمات متطابقة هنا لأن الغاز مؤلف من جزيئات متطابقة والكتلة المختصرة في هذه الحالة هي نصف كتلة الجزيء

$$m = \frac{1}{2}m_1 = \frac{1}{2}m_2 \qquad (2.8)'$$

تنطبق إذاً على اصطدام الجسيمات – كل الجسيمات المصطدمة بالجسيم 2 هنا – العلاقة (2.2) حيث نبدل كتلة الجسيم بالكتلة المختصرة التي نكتبها على الشكل $\frac{m}{2}$ حيث m كتلة الجسيم، ونكتب بالإحداثيات الكروية $dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv$ فنحصل على

$$dN(v) = \frac{N}{V}\frac{\pi}{2}\left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2} e^{\frac{mv^2}{4T}} v^2 dv \qquad (2.9)$$

إن عدد الجسيمات ذات السرعة النسبية v الذي يصطدم بجسيم ما (الجسيم الهدف، الجسيم 2) في واحدة الزمن هو عدد الجسيمات في واحدة الحجوم التي تمتلك هذه السرعة $dN(v)$ مضروباً بالسرعة v: $v\,dN(v)$. إنه تعريفاً كثافة التدفق. تنحرف هذه الجسيمات عن مسارها نتيجة اصطدامها بالجسيم الهدف. ولننظر إلى الجسيمات التي انحرفت في عنصر الزاوية المجسمة $d\Omega$ المعرفة بالزاويتين القطبيتين θ و φ، الشكل.4، بالنسبة إلى التدفق، إلى عدد الجسيمات الواردة في واحدة الزمن.



الشكل.4

لدينا

تعريف 1 :

نرمز لنسبة كثافة الجسيمات المنحرفة في واحدة الزمن على التدفق بـ $\sigma(\theta,\varphi)$، أي إلى عددها في واحدة الزوايا المجسمة ونسمي مقطعاً تفاضلياً فعالاً المقدار

$$d\sigma = \sigma(\theta,\varphi)\,d\Omega \qquad (2.10)$$

وهو عدد الجسيمات المنحرفة في عنصر الزاوية المجسمة في واحدة الزمن مقسوم على التدفق الوارد.

إن أبعاد المقطع الفعال هي $\frac{[T]^{-1}}{[L]^{-3}[L][T^{-1}]} = [L]^2$. إنها أبعاد سطح لأن أبعاد التدفق هي أبعاد عدد مقسوماً على حجم مضروب بالسرعة.

يسمى تكامل المقطع الفعال التفاضلي على كل الزوايا المجسمة المقطع الفعال الكلي ونرمز له بـ σ

$$\sigma = \int d\sigma = \int \sigma(\theta,\varphi)\,d\Omega \qquad (2.11)$$

نرى من (2.10) و (2.11) أن عدد الجسيمات المنحرفة الكلي في واحدة الزمن هو جداء σ بالتدفق الكلي الوارد، إنه عدد الجسيمات التي اصطدمت بالجسيم الهدف. نرمز لهذا العدد بـ ν' ولدينا من (2.9)

$$\nu' = \frac{N}{V}\frac{\pi}{2}\left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2}\int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{4T}}\sigma v^3 dv \qquad (2.12)$$

ملاحظات :

1- رأينا عند دراستنا لمسألة كبلر (I.4.§4.4) أن حركة جسيم آت من اللانهاية في حقل نابذ هي حركة على شكل قطع زائد ينحرف فيها الجسيم الوارد دون أن يصطدم عملياً بمركز الحقل : إلكترون آت من اللانهاية ومركز الحقل نواة ذرة مثلاً. أي أن الجسيم ينحرف، يتبعثر دون أن يمس الجسيم الآخر. وهكذا فالتبعثر أعم من الاصطدام ويجري الحساب عادة بإدخال مقدار جديد نعرفه كما يلي :

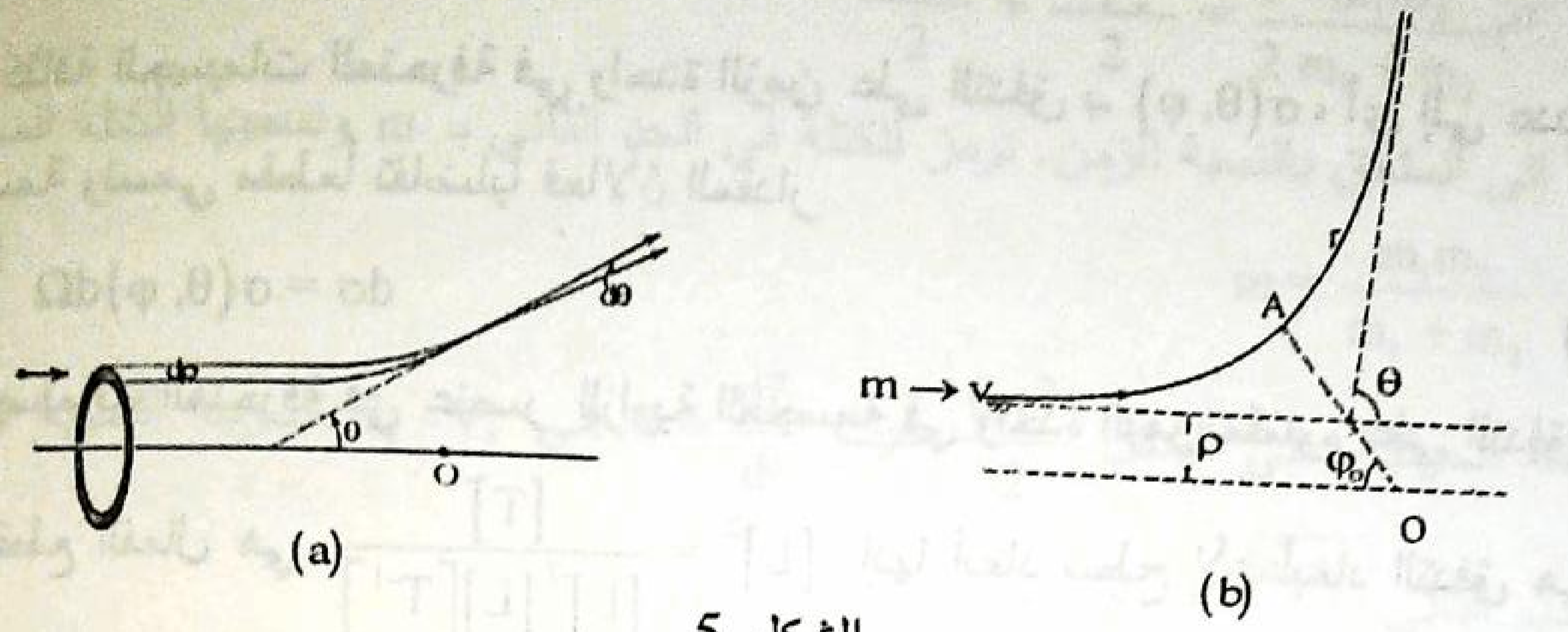
تعريف 2 :

نسمي وسيط التصادم ونرمز له بـ ρ المسافة الفاصلة بين اتجاه حركة الجسيم الوارد ومركز الحقل الذي نسميه أيضاً مركز التبعثر.

إن الجسيمات المنحرفة حول الاتجاه θ هي تلك التي انعطفت من المنطقة المحيطة بوسيط تصادم ρ

أي من المنطقة $2\pi\rho d\rho$. لدينا إذاً في المستوي المعين بـ θ، الشكل 5a.

$$\sigma(\theta, \varphi)d\Omega = 2\pi\rho d\rho \tag{2.13}$$



الشكل 5.

إن ρ تابع لـ θ فقط. وكذلك σ فهي مستقلة عن φ لأن الانعطاف – التبعثر – محدد بالزاوية θ في مستوى القطع الزائد. نكتب (2.13) على الشكل

$$\sigma(\theta)d\Omega = 2\pi\rho\left|\frac{d\rho}{d\theta}\right|d\theta \tag{2.13'}$$

حيث أخذنا القيمة المطلقة للمشتق لأن الطرف الأيسر موجب تعريفاً. نكتب $d\Omega$ بالمكاملة على φ $d\Omega = 2\pi\sin\theta d\theta$ فنحصل على العلاقة بين σ ووسيط التصادم

$$\sigma(\theta) = \left|\frac{d\rho}{d\theta}\right|\frac{\rho}{\sin\theta} \tag{2.14}$$

لنأخذ الحالة القصوى التي تتبعثر فيها الجسيمات، نتيجة اصطدامها بكرة صلبة نصف قطرها a، في مختلف الاتجاهات. نكتب وسيط التصادم في هذه الحالة بدليل الزاوية φ_0 التي تعملها النقطة A، أبعد نقطة عن مركز الحقل (مركز الكرة) مع اتجاه الجسيمات الواردة، وهي نقطة تناظر على القطع الزائد، الشكل 5b، (واضح أن لا علاقة لهذه الزاوية بالزاوية القطبية φ التي تعين الزاوية المجسمة). لدينا

$$\rho = a\sin\varphi_0 = a\sin\frac{\pi - \theta}{2} = a\cos\frac{\theta}{2}$$

نجد بالاشتقاق والتبديل في (2.14) أن كثافة الجسيمات المنحرفة – تلك التي اصطدمت فعلاً بالجسيم الهدف هي $\frac{1}{2}\frac{a^2\sin\theta/2\cos\theta/2}{2\sin\theta/2\cos\theta/2}$، أي أن

$$\sigma(\theta) = \frac{a^2}{4}$$

وهكذا فالمقطع الفعال الكلي هو

$$\sigma = \int\sigma(\theta)d\Omega = \pi a^2 \tag{2.15}$$

إنه السطح الذي يقابل فيه الجسيم الهدف اتجاه حزمة الجسيمات النقطية الواردة عليه. يصح على الجسيم الوارد ما يصح على الجسيم الهدف عندما يكون هو أيضاً كرة صلبة نصف قطرها a. يمكن تصور الجسيم الوارد كنقطة بشرط أن نستبدل بنصف القطر a في العلاقة السابقة القطر كاملاً $d = 2a$ ونكتب

$$\sigma = \pi d^2 \quad (2.16)$$

نضع هذه القيمة في العلاقة (2.12) ونحسب التكامل حسب العلاقة 5 من الهامش (1) $I_3 = \frac{1}{2\alpha^2}$ لنجد

أنه $\frac{1}{2\left(\frac{m}{4T}\right)^2}$ ومنه، بحساب بسيط

$$\nu' = 4d^2 \frac{N}{V}\left(\frac{\pi T}{m}\right)^{1/2} \quad (2.17)$$

نكتب هذا العدد بدليل ضغط الغاز الكامل P

$$\nu' = 4d^2 \left(\frac{\pi}{mT}\right)^{1/2} P \quad (2.17)'$$

2- كثيراً ما يرافق التبعثر في الميكانيك الكمومي وقوع سيرورات أخرى كتفكك الجسيمات أو تبدل بنيتها الداخلية ولذا يُعرف المقطع الفعال من أجل كل سيرورة من هذه السيرورات ويفضل تعريفه بوضع احتمال وقوع السيرورة في واحدة الزمن في صورة النسبة في التعريف.1 مع بقاء المخرج على حاله. إن احتمال وقوع السيرورة في واحدة الزمن هو عدد الجسيمات التي خضعت لهذه السيرورة في واحدة الزمن في عنصر الزاوية المجسمة $d\Omega$ مقسوماً على عدد الجسيمات الكلي الذي خضع لهذه السيرورة.

3.2- معادلة حالة الغاز الكامل

لنبدأ بحساب دالة تجزئة غاز كامل مؤلف من N جزيئاً يحتل حجماً V. لنفرض أولاً لتسهيل الكتابة أن مستويات الطاقة التي يحتلها الغاز مستويات منفصلة نرمز لها بـ k بحيث نجمع من أجل كل جزيئي على كل مستويات الطاقة الممكنة $\sum_k e^{-\varepsilon_k/T}$ ولدينا من أجل كل الجزيئات

$$\left(\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}}\right)^N \quad (2.18)$$

إلا أنه يجب علينا أن نلاحظ أن جزيئات الغاز الكامل متطابقة وأنه من الممكن بالتالي عند حساب الطاقة الكلية ولنرمز لها بـ E_n أن نحصل عليها بوضع الجزيء الأول في الطاقة k_1 والثاني في k_2، الخ

$$E_n = \varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2} + \dots \varepsilon_{k_N}$$

وهكذا فإن

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}} = \frac{1}{N!}\left(\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}}\right)^N \quad (2.19)$$

تصح هذه العلاقة إذاً في الإحصاء الكمومي الذي سندرسه في المجلد الخامس. أما هنا فإننا سنكتب طاقة الجزيء على شكل مجموع طاقتين إحداهما الطاقة الحركية لمركز كتلته $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ وهي طاقة متصلة تتعين بالتكامل في فضاء طور ذي ستة أبعاد – متغيرات الوضع والاندفاع، والأخرى طاقة الجزيء الداخلية الناتجة عن حركته الدورانية والاهتزازية وهي بصورة عامة منفصلة نرمز لها بـ ε'_k وهي مستقلة عن متغيرات فضاء الطور الستة ويصبح الطرف الثاني من (2.19)

$$\frac{1}{N!}\left(\sum_k e^{-\frac{\varepsilon+\varepsilon_k}{T}}\right)^N = \frac{1}{N!}\left(\int_V dxdydz\int dp_x dp_y dp_z e^{-\frac{p^2}{2m}}\right)^N\left(\sum_k e^{\frac{-\varepsilon'_k}{T}}\right)^N$$

$$Z = \frac{1}{N!}V^N(2\pi mT)^{3N/2}\left(\sum_k e^{\frac{-\varepsilon'_k}{T}}\right)^N \qquad (2.20)$$

حيث كاملنا على الحجم وكتبنا جداء ثلاثة تكاملات غاوصية متساوية كما في (1.16) ونحصل من Z على طاقة هيلمهولتز الحرة (1.13) باستعمال صيغة سترلينغ[2]

$$LnN! = NLnN - N = N\left(Ln\frac{N}{e}\right)$$

حيث $Lne = 1$. لدينا

$$F = -TNLnZ = -NTLn\left[\frac{eV}{N}(2\pi mT)^{3/2}\sum_k e^{\frac{-\varepsilon'_k}{T}}\right] \qquad (2.20)'$$

لا نستطيع بطبيعة الحال حساب الصيغة بين المعقوفتين بدون معرفة خواص الجزيئات التي يتكون منها الغاز لكن المهم فيها أنها تابعة لدرجة الحرارة وللحجم فقط. نميز بين هذين المتغيرين بأن نكتب '(2.20) على الشكل

$$F = -NTLn\frac{eV}{N} + Nf(T) \qquad (2.21)$$

حيث الدالة $f(T)$ تابعة لدرجة الحرارة وحدها : $f(T) = -TLn(2\pi mT)^{3/2}\sum_k e^{\frac{-\varepsilon'_k}{T}}$. نحصل من (2.21) على ضغط الغاز حسب "(1.13)

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NT}{V} \qquad (2.22)$$

ومنه معادلة الغاز الكامل

$$PV = NT \qquad (2.23)$$

التي نكتبها، كما أشرنا سابقاً عندما نقيس درجة الحرارة بوحدات الدرجات وليس الطاقات، على الشكل

---

[2] نكتب بتقريب أولي من أجل N كبيرة جداً (نأخذ 1 كعنصر تفاضلي)

$$LnN! = \sum_{m=1}^{N} Lnm \approx \int_1^N Lnxdx = [xLnx - x]_1^N \approx NLnN - N$$

$$PV = NkT \qquad (2.23)'$$

نحصل من (2.21) و (2.23) على الكمون الترموديناميكي $\phi = F + PV$ معبراً عنه بدليل P و T

$$\phi = -NTLn\left(\frac{eT}{P}\right) + Nf(T) + NT \qquad (2.24)$$

$$\phi = NTLnP + Nf(T) - NTLnT$$

$$= NTLnP + N\chi(T) \qquad (2.24)'$$

حيث سمينا المقدار التابع لدرجة الحرارة وحدها

$$\chi(T) = f(T) - TLnT \qquad (2.25)$$

نحسب S بدليل P و T من ϕ

$$S = -\frac{\partial\phi}{\partial T} = -NLnP - N\chi'(T) \qquad (2.26)$$

(الاشتقاق (') بالنسبة لـ T).

أو نحسبها بدليل V و T من F

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = NLn\left(\frac{eV}{N}\right) - Nf'(T)$$

$$= N\left(1 + Ln\frac{V}{N}\right) - Nf'(T) \qquad (2.26)'$$

وأخيراً الطاقة

$$E = F + TS = Nf(T) - NTf'(T) \qquad (2.27)$$

التي ترينا :

<u>قضية 3</u> :

إن طاقة الغاز الكامل تابعة لدرجة حرارة الغاز لا غير. وكذا الأمر بالنسبة للأنتالبية

$$H = E + PV = E + NT \qquad (2.28)$$

لنعد كتابة الفرق بين الحرارتين النوعيتين بضغط ثابت وحجم ثابت من (2.28)

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial E}{\partial T} + N - \frac{\partial E}{\partial T} = N \qquad (2.29)$$

نظراً لأن E و H لا تتوقفان إلا على درجة الحرارة، ونكتب الفرق بين الحرارتين النوعيتين من أجل الجزيء الواحد

$$c_P - c_V = 1 \qquad (2.30)$$

التي تكتب عادة بالوحدات الشائعة

$$c_P - c_V = k \qquad (2.30)'$$

$$PV = NkT \qquad (2.23)'$$

نحصل من (2.21) و (2.23) على الكمون الترموديناميكي $\phi = F + PV$ معبراً عنه بدليل P و T

$$\phi = -NTLn\left(\frac{eT}{P}\right) + Nf(T) + NT \qquad (2.24)$$

$$\phi = NTLnP + Nf(T) - NTLnT$$

$$= NTLnP + N\chi(T) \qquad (2.24)'$$

حيث سمينا المقدار التابع لدرجة الحرارة وحدها

$$\chi(T) = f(T) - TLnT \qquad (2.25)$$

نحسب S بدليل P و T من ϕ

$$S = -\frac{\partial\phi}{\partial T} = -NLnP - N\chi'(T) \qquad (2.26)$$

(الاشتقاق (') بالنسبة لـ T).

أو نحسبها بدليل V و T من F

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = NLn\left(\frac{eV}{N}\right) - Nf'(T)$$

$$= N\left(1 + Ln\frac{V}{N}\right) - Nf'(T) \qquad (2.26)'$$

وأخيراً الطاقة

$$E = F + TS = Nf(T) - NTf'(T) \qquad (2.27)$$

التي ترينا :

قضية 3 :

إن طاقة الغاز الكامل تابعة لدرجة حرارة الغاز لا غير. وكذا الأمر بالنسبة للأنتالبية

$$H = E + PV = E + NT \qquad (2.28)$$

لنعد كتابة الفرق بين الحرارتين النوعيتين بضغط ثابت وحجم ثابت من (2.28)

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial E}{\partial T} + N - \frac{\partial E}{\partial T} = N \qquad (2.29)$$

نظراً لأن E و H لا تتوقفان إلا على درجة الحرارة، ونكتب الفرق بين الحرارتين النوعيتين من أجل الجزيء الواحد

$$c_P - c_V = 1 \qquad (2.30)$$

التي تكتب عادة بالوحدات الشائعة

$$c_P - c_V = k \qquad (2.30)'$$

لنذكر أننا كتبنا الفرق بين هاتين الحرارتين من أجل مول واحد على الشكل $c_p - c_v = R$ ((2.(1.23)
ونرى من جديد أن $R = k N_a$.

4.2- الغاز الكامل ذو الحرارة النوعية الثابتة

لننظر بداية إلى حالة الغاز الكامل المؤلف من ذرات منفصلة وليس من جزيئات، إلى غاز كامل جزيئاته وحيدة الذرة Monoatomic. لنفرض أن العزم الزاوي المداري لهذه الذرات وعزمها الصميمي، سبينها، معدومان $L = S = 0$. هذا هو حال الغازات النادرة. لا تحتوي مستويات الطاقة ε'_k إلا على حد واحد، ومن الممكن اعتبار هذه الطاقة ε_0 مبدأ قياس الطاقة بحيث ينعدم اللوغاريتم المقابل لدالة التجزئة $\sum_k e^{\frac{-\varepsilon'_k}{T}}$ يتحول $\sum_k e^{\frac{-\varepsilon'_k}{T}}$ إلى $e^{\frac{-\varepsilon_0}{T}}$ في '(2.20) ويصبح $f(T)$ في (2.21)

$$f(T) = -TLn(2\pi mT)^{3/2} \tag{2.31}$$

نرى من (2.27) أن

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = -NTf''(T) \tag{2.32}$$

وبأخذ المشتق الثاني لـ f بالنسبة لـ T في (2.31) نرى أن

$$c_V = \frac{1}{N}C_V = \frac{3}{2}$$

أي أن حرارة الجزيء النوعية في حجم ثابت ثابتة، وتساوي $\frac{3}{2}$ عندما تكون جزيئات الغاز الكامل وحيدة الذرة؛ وهذا ما وجدناه في (2.§1.5) وكذلك الحرارة النوعية في ضغط ثابت نظراً لـ (2.30).
لننظر الآن بصورة عامة إلى العلاقة (2.32) بغض النظر عن القيمة الخاصة (2.31) التي تأخذها $f(T)$. نكامل (2.32) فنحصل بدليل c_V على المشتق الأول f' الذي نكتبه على الشكل

$$f'(T) = -c_V(1 + LnT) - \zeta \tag{2.33}$$

حيث ζ ثابتة تسمى ثابتة الغاز الكيميائية.
وبالمكاملة مرة ثانية نحصل على

$$f(T) = -c_V TLnT - \zeta T + \varepsilon_0 \tag{2.34}$$

حيث ε_0 ثابتة ثانية. نضع f و f' في علاقة الطاقة (2.27) فنحصل على

$$E = N\varepsilon_0 + Nc_V T \tag{2.35}$$

أي أن الطاقة التابعة لدرجة الحرارة وحدها في الحالة العامة هي دالة خطية بـ T عندما تكون الحرارة النوعية ثابتة.

لدينا كذلك بوضع (2.34) في '(2.24) وأخذ (2.30) بعين الاعتبار

$$\phi = N\varepsilon_0 + NTLnP - Nc_pTLnT - N\zeta T \qquad (2.36)$$

و

$$F = \phi - PV = \phi - NT = N\varepsilon_0 - NTLn\left(e + \frac{V}{N}\right) - Nc_vTLnT - N\zeta T \qquad (2.37)$$

وأخيراً

$$H = E + NT = N\varepsilon_0 + Nc_pT \qquad (2.38)$$

للطاقة وللأنتالبية نفس العلاقة الخطية بدرجة الحرارة الأولى بميل هو C_V والثانية بميل هو C_P. يمكننا أخيراً حساب الأنتروبية بدليل (T, V) انطلاقاً من (2.37) أو بدليل (T, P) انطلاقاً من (2.36)

$$S(T, V) = N\left(1 + Ln\frac{V}{N}\right) + Nc_VLnT + N(\zeta + c_V) \qquad (2.39)$$

$$S(T, P) = -NLnP + Nc_PLnT + N(\zeta + c_P) \qquad (2.40)$$

ينتج عن ثبات الأنتروبية في التحولات الكظومة (تمدد الغاز أو انضغاطه) في (2.40) أن

$$-NLnP + Nc_PLnT = \text{ثابت}$$

أو $\frac{T^{c_P}}{P} = \text{ثابت}$ وبما أننا سمينا $\gamma = \frac{c_P}{c_V}$ فإن $\frac{1}{c_V} = \gamma - 1$ و

$$\frac{T^{\frac{c_P}{c_V}}}{P^{\frac{1}{c_V}}} = T^{\gamma}P^{1-\gamma} = \text{ثابت} \qquad (2.41)$$

أو بتبديل $T^{\gamma} = \left(\frac{PV}{N}\right)^{\gamma}$ نجد من جديد

$$PV^{\gamma} = \text{ثابت} \qquad (2.42)$$

5.2- الفشل الأول في الفيزياء التقليدية

لنعد إلى العلاقة (2.30) ونكتبها على الشكل

$$(\gamma - 1) = \frac{1}{c_V}$$

$$= \frac{N}{C_V}$$

ولكن $c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ تعريفاً و E تابعة لدرجة الحرارة لا غير، ومنه

$$(\gamma - 1)dE = NdT$$

ونكتب معادلة الغاز الكامل

$$(\gamma - 1)E = NT = PV \qquad (2.23)'$$

نشير عابرين أنه في حالة التحول الكظوم فإن $dE = -PdV$، وبأخذ تفاضل الطرفين، الأول والثالث في $(2.23)'$ نحصل على $\frac{dP}{P} + \gamma\frac{dV}{V} = 0$ وبالتالي بالتكامل على (2.42) ثابت $= PV^\gamma$. إن $E = N\varepsilon$ حيث ε هي طاقة الجسيم وتساوي $\frac{1}{2}T$ من أجل كل درجة حرية حسب مبرهنة التوزع بالتساوي. ليكن s عدد درجات الحرية فنحصل من $(2.23)'$ على

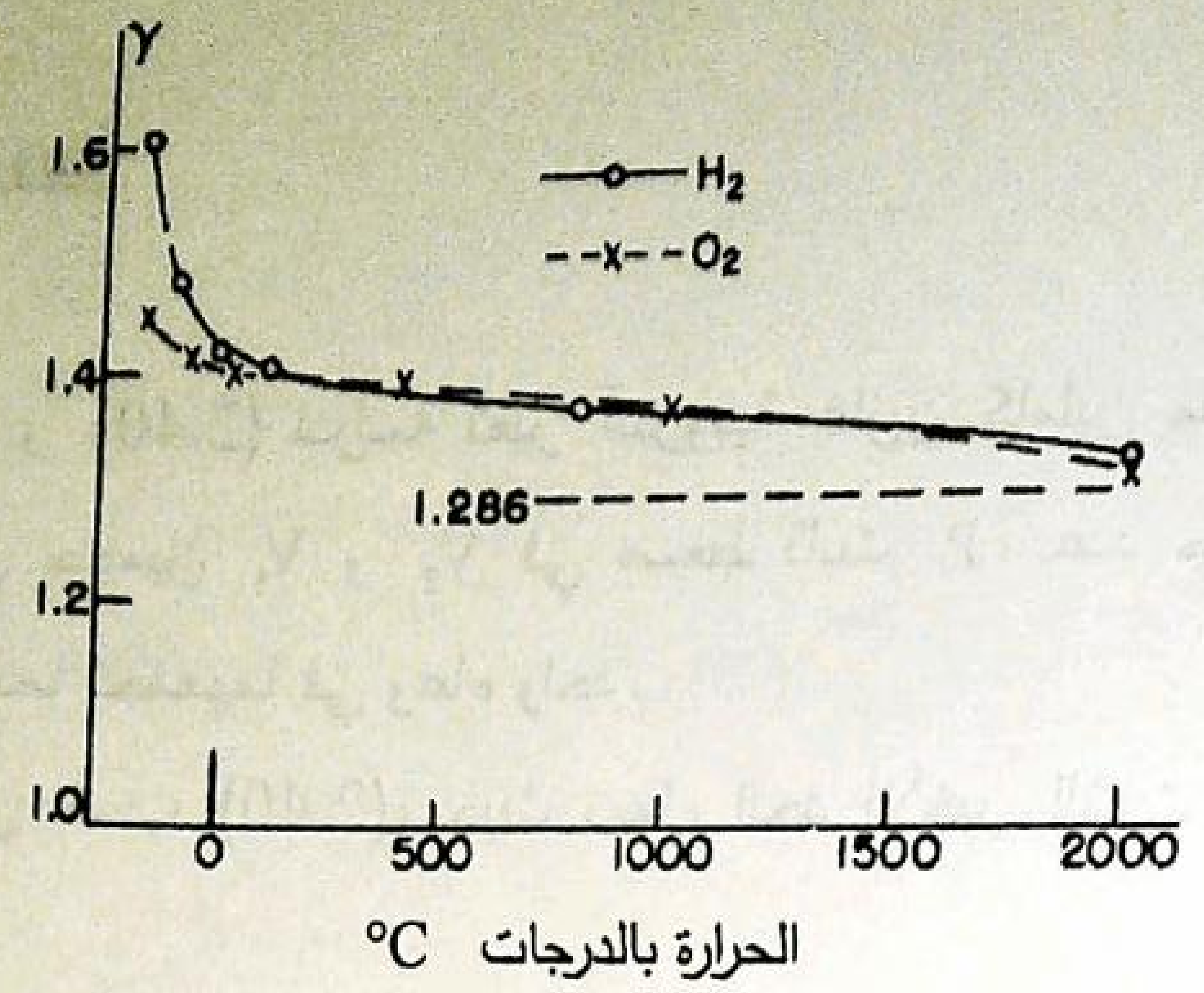
$$(\gamma - 1)N\frac{s}{2}T = NT$$

أو

$$(\gamma - 1) = \frac{2}{s} \qquad (2.43)$$

إن s تساوي 3 في حال الغاز وحيد الذرات حيث الطاقة طاقة حركية انسحابية فقط وتساوي 7 في حال الغاز ثنائي الذرات : 3 درجات حرية لحركة مركز الكتلة الانسحابية و 2 لحركة الجزيء المؤلف من الذرتين الدورانية – ننظر إلى الذرتين كنقطتين وإلى الجزيء كقضيب غير ذي أبعاد، كدوار –، الطاقتان الدورانيتان حول محورين هما $\frac{1}{2}I\omega_1^2$، $\frac{1}{2}I\omega_2^2$ حيث I عزم عطالة الدوار؛ و 2 لحركة الجزيء الاهتزازية – ننظر للجزيء كهزاز توافقي ببعد واحد طاقته الحركية $\frac{1}{2}mx'^2$ وطاقته الكامنة $\frac{1}{2}kx^2$ (حيث k ثابتة التناسب بين القوة والاستطالة). يرتفع عدد درجات الحرية كلما ازداد الجزيء تعقيداً؛ إن عدد درجات حرية الطاقة الحركية وحدها من أجل جزيء الإيتان مثلاً – C_2H_6 – هو 24 بحيث يمكننا القول أن $\gamma \to 1$ من أجل الغازات المعقدة.

تتفق القيمة التجريبية لـ γ من أجل الغازات وحيدة الذرة مع القيمة النظرية $\gamma = \frac{2}{3} + 1 = \frac{5}{3}$، فهي 1,660 من أجل الهليوم في درجة الحرارة -180°C، و 1,68 من أجل الكريبتون في درجة الحرارة 19°C والآرغون في درجة الحرارة 15°C. ولكنها تختلف اختلافاً كبيراً عن القيمة النظرية $\gamma = \frac{2}{7} + 1 = 1,286$ من أجل الهدروجين والأكسجين في درجة الحرارة 100°C، فهي تساوي على الترتيب 1,404 و 1,399. ليس هذا فحسب بل تتبع γ درجة الحرارة كما يبين مخطط القيم التجريبية التالي، الشكل.6، حيث تتغير γ من أجل الهدروجين من 1,6 في درجة الحرارة -185°C إلى 1,3 في درجة الحرارة 2000°C.



الشكل.6

إن γ من أجل الإيتان هو 1,22 في درجة الحرارة 15°C وهو أكبر بكثير من $1+\frac{2}{s}$ حتى ولو لم نأخذ بعين الاعتبار إلا الحركة الانسحابية للذرات الثمانية $1,22 > 1+\frac{1}{12}$.

لقد استطاع ماكسويل في أول ما نشر عام 1859 بناء قوانين الترموديناميك، ومن بينها طبعاً قانون بويل وماريوط على أسس الميكانيك التقليدي وحساب الاحتمالات ولكنه أشار في الأخير بعد أن لخص إنجازات النظرية "لقد بينا بعد أن أثبتنا العلاقة الضرورية بين الحركات الانسحابية والدورانية (يقصد مبرهنة التوزع بالتساوي $\frac{1}{2}T$) للجسيمات غير الكروية أن نظمة هذه الجسيمات لا تحقق العلاقة المعروفة بين الحرارتين النوعيتين (ويقصد γ)". وأضاف في أحد دروسه بعد عامين من هذا التاريخ "لقد عرضت عليكم الآن أكبر الصعوبات التي تواجهها نظرية الجزيئات (Molecular Theory) في نظري".

يمكن النظر إلى هذه الكلمات كأول اكتشاف لعجز النظرية التقليدية، لعدم اتفاق تنبؤاتها مع الواقع التجريبي. سنتعرض في الفقرة الرابعة من هذا الفصل إلى فشل آخر أدى إلى نشوء الميكانيك الكمومي مطلع القرن العشرين، إلى تكميم الطاقة التي تأخذ قيماً منفصلة وليس قيماً متصلة (متناسبة مع درجة الحرارة). علينا إذاً أن نبني إحصاءً جديداً يعتمد الميكانيك الكمومي بدلاً عن الميكانيك التقليدي وهذا ما سنفعله في المجلد الخامس.

6.2- حساب تغير الآنتروبية

لنطبق العلاقتين (2.35) و (2.40) لدراسة تغير آنتروبية غازين كاملين متطابقين – (الحرارة النوعية (c_V ؛ c_P) ثابتة) يحتلان حجمين V_1 و V_2 في ضغط ثابت P، عدد جزيئاتهما متساو N ودرجة حرارتيهما T_1 و T_2 – عندما نجمعهما في وعاء واحد.

إن أنتروبيتهما البدائية هي حسب (2.40)، حيث نهمل الحد الأخير الثابت لأنه لا يدخل في حساب التغير

$$S_0 = -2NLnP + Nc_PLnT_1 + Nc_PLnT_2$$

$$= -2NLnP + Nc_PLnT_1T_2 \qquad (1)$$

يؤدي جمعهما في إناء واحد إلى وصول درجة حرارتهما إلى T التي نحسبها انطلاقاً من جمعية الطاقة (2.35)

$$E = 2N\varepsilon_0 + 2Nc_VT = N\varepsilon_0 + Nc_VT_1 + N\varepsilon_0 + Nc_VT_2$$

ومنه

$$T = \frac{(T_1 + T_2)}{2} \qquad (2)$$

لنحسب كذلك ضغط الحالة النهائية انطلاقاً من معادلة الغاز الكامل والعلاقة (2). نرمز بـ P' لضغط الحالة النهائية

$$P'(V_1 + V_2) = 2NT = N(T_1 + T_2)$$

لكن الطرف الأخير هو معادلة الغاز الكامل للمكونين $NT_1 = PV_1$ ، $NT_2 = PV_2$ أي أن ضغط الغاز يبقى ثابتاً

$$P' = P \qquad (3)$$

لدينا آنتروبية الحالة النهائية حسب (2.40) آخذين بعين الاعتبار (2)، (3)

$$S = -2NLnP + 2Nc_PLn\frac{T_1 + T_2}{2} \qquad (4)$$

ونحصل بطرح (1) من هذه النتيجة على

$$\Delta S = S - S_0 = 2Nc_PLn\frac{T_1 + T_2}{2} - Nc_PLnT_1T_2$$

$$= Nc_P\left(Ln\frac{(T_1 + T_2)^2}{4} - LnT_1T_2\right)$$

$$= Nc_PLn\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2} \qquad (5)$$

3. الغازات الحقيقية

1.3– معادلة حالة الغازات الحقيقية

تنطبق معادلة حالة الغاز الكامل المثالية في كثير من الأحيان على الغازات الحقيقية بتقريب لا بأس به، إلا أنه من الممكن تحسين هذا التقريب الخشن بأخذ تفاعل جزيئات الغاز فيما بينها بعين الاعتبار بدون أن نبتعد كثيراً عن الحالة المثالية، أي حالة غاز مخلخل إلى حد ما ومكون من كمية صغيرة من الجزيئات بحيث نستطيع إهمال الاصطدامات الجماعية : اصطدام ثلاثة أو أربعة جزيئات أو أكثر في آن واحد مكتفين بالاصطدامات بين جزيئين فقط. تتمثل حالة الغاز المؤلف من N جزيئاً بنقطة في فضاء طور ذي $2N$ بعداً ونكتب طاقته على الشكل

$$E(p, q) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + U \qquad (3.1)$$

حيث الحد الأول في الطرف الثاني هو الطاقة الحركية الكلية لـ N مركز كتلة كل جزيء على حده و U طاقة تفاعل الجزيئات. سنفرض في البداية أن U تابعة فقط للمسافة بين الجزيئات $U = U(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N)$ بحيث يمكننا عندما نحسب التكامل الإحصائي Z كتابته على شكل جداء تكاملين أحدهما بدليل الاندفاعات والآخر بدليل الأوضاع كما فعلنا في §1.3

$$Z = \int e^{-\frac{E(p,q)}{T}} dpdq = \int e^{-\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2mT}} dp_1 \dots dp_N \int e^{-\frac{U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)}{T}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \qquad (3.2)$$

نرى أن التكامل على الأوضاع من أجل $U = 0$، أي من أجل غاز كامل هو V^N حيث V الحجم الذي يحتله الغاز. وهكذا فإن دالة تجزئة الغاز الحقيقي هي

$$Z = Z_P \frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)}{T}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \qquad (3.2)'$$

حيث رمزنا بـ Z_p لدالة تجزئة الغاز الكامل، وطاقته الحرة $F = -TLnZ$ هي

$$F = F_P - TLn \frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{U}{T}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \qquad (3.3)$$

حيث F_p طاقة الغاز الكامل.

سنضيف -1 و $+1$ تحت إشارة التكامل ونكتب F على الشكل

$$F = F_P - TLn \frac{1}{V^N} \left[\int \left(e^{-\frac{U}{T}} - 1 \right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n + V^N \right]$$

$$= F_P - TLn \left(\frac{1}{V^N} \int \left(e^{-\frac{U}{T}} - 1 \right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n + 1 \right) \qquad (3.3)'$$

وهو شكل سيتيح لنا القيام ببعض التقريبات.

لنلاحظ أن فرضنا التعامل مع كمية صغيرة من الغاز الذي يجنبنا أخذ التصادمات الجماعية بعين الاعتبار لن يؤثر على النتائج التي نحصل عليها والتي تصح من أجل أي كمية من الغاز لأن الطاقة الحرة جمعية كما رأينا $F = Nf\left(T, \frac{V}{N}\right)$.

يمكن لطاقة التفاعل U أن تكون موجبة أو سالبة – قوى تنابذ أو تجاذب بين الجزيئات – وبالتالي فإن الدالة الأسية في '(3.3) هي أكبر ما تكون عندما تكون U (من أجل درجة حرارة معينة) أصغر ما يمكن (سالبة ذات أكبر قيمة مطلقة) وللتكامل عندئذ قيمة بعيدة عن الصفر حتماً؛ على عكس ما يحصل عندما تكون U كبيرة وتقترب الدالة الأسية من الواحد والتكامل من الصفر. ولكن متى تكون طاقة التفاعل أصغر ما يمكن ؟ إنها أصغر ما تكون عندما يكون الجزيئان المتفاعلان أقرب ما يمكن من بعضهما، أي حينما يقع التصادم بينهما عملياً. وبما أننا أهملنا التصادم الجماعي فإن U أصغر ما يمكن عندما نكتبها على شكل مجموع طاقة تفاعل بين مختلف الأزواج i ، j

$$U = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N} U_{ij}\left(\vec{r}_i, \vec{r}_j\right)$$

ولما كانت الجزيئات متطابقة فإن U هو مجموع $\frac{N(N-1)}{2}$ تفاعل بين زوجين i و j لا على التعيين

$$U = \frac{N(N-1)}{2} U_{ij}\left(\vec{r}_i, \vec{r}_j\right)$$

والتكامل في '(3.3) هو جداء $\frac{N(N-1)}{2}$ تكاملاً متطابقاً على متغيرين فقط (i, j) نرمز لهما بـ (1, 2) أي أنه جداء $\frac{N(N-1)}{2}$ بـ V^{N-2} بـ $\int e^{-\frac{U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{T}} d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2$ أي أن

$$F = F_p - TLn\left[\frac{1}{V^N} V^{N-2} \frac{N(N-1)}{2} \int\left(e^{-\frac{U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{T}} - 1\right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + 1\right] \qquad (3.4)$$

سنكتب $N(N-1)$ على الشكل N^2 ليصبح معامل التكامل $\frac{N^2}{2V^2}$ ونكتب الحد بين المعقوفتين $1 + x$.

إن x مقدار صغير أمام الواحد لأن $\frac{N}{V}$ صغير (غاز مخلخل وكمية صغيرة إلى حد ما) و x من الدرجة الثانية بهذا المقدار، وبالتالي فإن $Ln(x+1) \simeq x$ في تقريب أولي، ومنه

$$F = F_p - \frac{TN^2}{2V^2} \int\left(e^{\frac{-U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{T}} - 1\right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \qquad (3.4)'$$

إن طاقة التفاعل $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ تابعة ككل الطاقات الكامنة إلى المسافة بين الجزيئين أي لـ $\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{r}$، متجهة مركز الكتلة مما يعني أننا فرضنا الغاز وحيد الذرات. يتحول التكامل السداسي $d\vec{r}_1 \times d\vec{r}_2$ إلى $d\vec{r} \times d\vec{r}_2$ والتكامل الثلاثي على $d\vec{r}_2$ هو الحجم V أي أن

$$\int\left(e^{\frac{-U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{T}} - 1\right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = V \int\left(e^{\frac{-U(r)}{T}} - 1\right) d\vec{r} \qquad (3.5)$$

ومنه، بعد أن نرمز بـ $B(T)$ إلى

$$B(T) = -\frac{1}{2}\int\left(e^{\frac{-U(r)}{T}} - 1\right)d\vec{r} \qquad (3.6)$$

$$F = F_p + \frac{TN^2}{V}B(T) \qquad (3.7)$$

نحصل من (3.7) على ضغط الغاز $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$ ومنه على معادلة حالة الغاز الحقيقي، التي تأخذ معادلة الغاز الكامل بعين الاعتبار $P_p = \frac{NT}{V}$

$$P = P_p + \frac{TN^2}{V^2}B(T)$$

$$P = \frac{NT}{V}\left(1 + \frac{N}{V}B(T)\right) \qquad (3.8)$$

ملاحظة هامة :

حصلنا بفضل تحويلات لوجاندر على مختلف أنواع الطاقات انطلاقاً من طاقة النظمة $E(S, V)$: $H(S, P)$ ،$F(T, V)$ ،$\phi(T, P)$. لنفرض أن الطاقة E تابعة لعدد من الوسطاء الخارجية λ_i، يصبح تفاضلها dE على الشكل

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i$$

حيث Λ_i دالات بخواص النظمة. وبما أنه لا صلة تربط تحويلات لوجاندر بهذه المتغيرات λ_i فإن نفس المقدار $\sum_i \Lambda_i d\lambda_i$ يضاف إلى تفاضلات الطاقات الأخرى ϕ، F، H ونحصل على الدالات Λ_i بأخذ مشتق هذه الطاقات بالنسبة لـ λ_i مع بقاء المتغيرين الآخرين المعرفين للطاقة ثابتين. وهكذا فإن

$$\Lambda_i = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda_i}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda_i}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \lambda_i}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda_i}\right)_{S,P}$$

تبقى هذه العلاقة صحيحة من أجل التغيرات الصغيرة للوسطاء λ_i ونكتب عندئذ

$$(\delta E)_{E,V} = (\delta F)_{T,V} = (\delta \phi)_{T,P} = (\delta H)_{S,P} \qquad (3.9)$$

سنطبق هذه العلاقة على التغير الصغير لـ F_p في (3.7) $\delta F_p = \frac{TN^2}{V}B$ ونكتبه بدليل $P = \frac{NT}{V}$ كتغير صغير للكمون الترموديناميكي ϕ :

$$\delta\phi = \phi - \phi_p = NP \cdot B(T) \qquad (3.10)$$

$$\phi = \phi_p + NPB \qquad (3.10)'$$

وبما أن $V = \left(\frac{\partial \phi}{\partial P}\right)_T$، فإنه

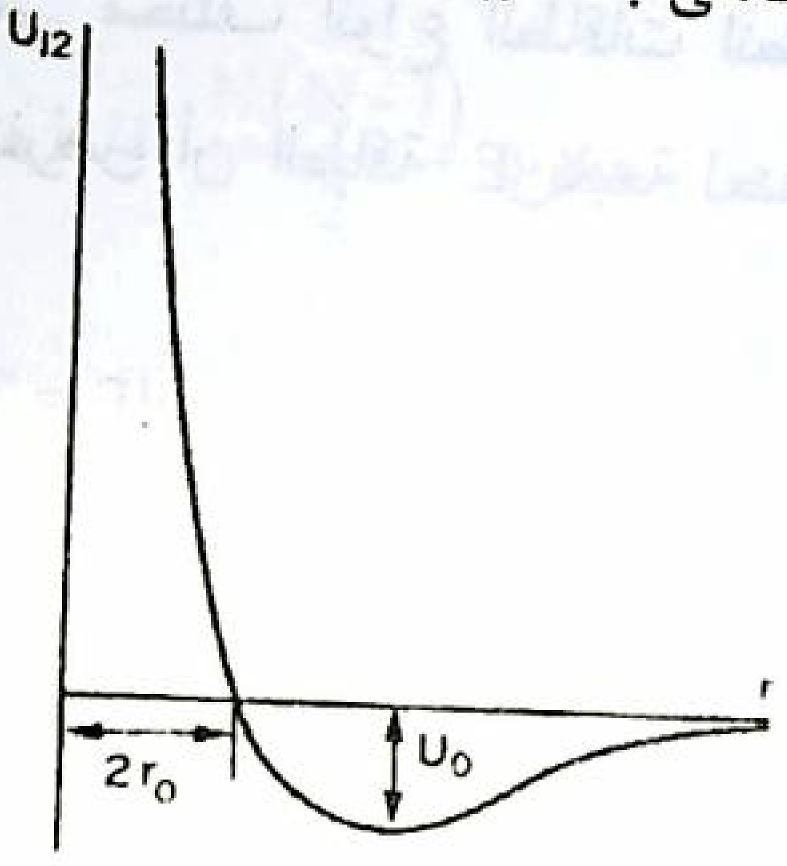
$$V = \frac{NT}{P} + NB \quad (3.11)$$

لأن

$$\frac{\partial \phi_p}{\partial P} = V_p = \frac{NT}{P}$$

2.3- طاقة التفاعل

حيث r $U_{12}(r)$ الذرات وحيد كامل غاز ذرات من ذرتين طاقة تغيرات مخطط ،7.الشكل يظهر، $r > 2r_0$ صغيرة r بدءاً من الصفر والقوة أجل من كبيراً ارتفاعاً الطاقة هذه ترتفع .المسافة الفاصلة بينهما اصطدام كرتين صلبتين ببعضهما، لذا يطلق – قوة نابذة تعبر عن استحالة اختراق إحدى الذرتين للأخرى أما في المسافات الأكبر من $2r_0$ المسافات القصيرة، أجل من هذا الذرة. قطر نصف اسم r_0 على فالطاقات سالبة تمر بحد أدنى U_0 تتناهى بعده ببطء نحو الصفر من أجل المسافات الكبيرة.



الشكل.7

لا يختلف المظهر العام لتغيرات الطاقة في حالة غاز كامل متعدد الذرات رغم أن التفاعل في هذه الحالة لا يتوقف على المسافة الفاصلة بين الجزيئات وحدها وإنما على درجات الحرية الأخرى أيضاً، زوايا أولر من أجل الحركة الدورانية لكل جزيء عندما ننظر إلى الجزيء من وجهة نظر تقليدية بحتة لا تأخذ العزم الزاوي الصميمي (السبين) بعين الاعتبار. لكن التكامل في فضاء الطور على درجات الحرية الأخرى، 3N، المعبرة عن الحركة الدورانية يعطي مقداراً ثابتاً ولا يغير بالتالي المظهر العام المعبر عنه بالشكل.7. كثيراً ما يعبر عن الطاقة الكامنة U (التي يمكن حسابها في الميكانيك الكمومي عندما لا تكون الجزيئات التي يتكون منها الغاز معقدة) بإعطاء صيغة نصف تجريبية. تعرف باسم كمون لينارد- جونس Lenard-Jones، هي

$$U(r) = U_0\left[\left(\frac{r_{min}}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_{min}}{r}\right)^{6}\right] \quad (3.12)$$

حيث r_{min} قيمة المسافة الفاصلة بين الجزيئين المقابلة للحد الأدنى لطاقة التفاعل. تحقق هذه الصيغة تقارب التكامل (3.6) وإلا فلا معنى للصيغ التي استخلصناها بالاستعانة به. يرينا مظهر الطاقة أن المقدار تحت إشارة التكامل صغير جداً في درجات الحرارة العالية من أجل قيم $U(r)$ الواقعة على يمين $2r_0$ (U صغيرة و $|U| > |U_0|$ ، $T >> |U_0|$) و $\frac{|U|}{T} << 1$ و

$$e^{-\frac{U}{T}} - 1 \approx 0 \cdot$$

هذا يعني أن قيمة التكامل ناتجة بشكل أساسي عن التكامل بين 0 و $2r_0$ حيث $\frac{U}{T}$ موجب وكبير في آن واحد وبالتالي فإن $B(T)$ موجب. أما في درجات الحرارة المنخفضة $(T << |U_0|)$ فعلى العكس تنتج قيمة التكامل عن التكامل على المجال الواقع على يمين $2r_0$ حيث $\frac{|U|}{T} >> 1$ و $e^{-\frac{U}{T}}$ موجب وكبير و $B(T)$ سالبة من أجل درجات الحرارة المنخفضة وتتبع بشكل أسي المقدار $e^{-\frac{U_0}{T}}$. وبما أن $B(T)$ دالة متصلة بدليل درجات الحرارة فإنها معدومة حتماً من أجل درجة حرارة معينة نرمز لها بـ T_B – درجة حرارة بويل Boyle –.

ننظر أيضاً إلى الفرق بين الغاز الكامل والغاز الحقيقي – القريب من الكامل – في سيرورة جول-طومسون، رأينا أن مشتق الحرارة بالنسبة للضغط في هذه السيرورة تعطيه العلاقة ((2.(4.5))

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]$$

فهو يساوي الصفر من أجل الغاز الكامل حيث ينعدم الحد بين المعقوفتين وتقع السيرورة في درجة حرارة ثابتة؛ لكنه يساوي في حالة الغاز الحقيقي حيث معادلة الحالة هي (3.11)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{N}{C_p}\left(T\frac{dB}{dT} - B\right) \qquad (3.13)$$

ومن (3.6)

$$= \frac{N}{2C_p}\int\left[\left(e^{-\frac{U}{T}} - 1\right) - T\frac{U}{T^2}e^{-\frac{U}{T}}\right]d\bar{r}$$

$$= \frac{N}{2C_p}\int\left[e^{-\frac{U}{T}}\left(1 - \frac{U}{T}\right) - 1\right]d\bar{r}$$

نرى هنا أيضاً كما رأينا في حال $B(T)$ أن معامل جول-طومسون $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H < 0$ من أجل درجات الحرارة المرتفعة $1 - \frac{U}{T} \approx 0$ ، $B(T) > 0$ ولكن التكامل هو $-B(T)$؛ وأن $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H > 0$ من أجل درجات الحرارة المنخفضة : ترتفع درجة الحرارة عندما ننتقل من ضغط غاز مرتفع إلى ضغط منخفض في سيرورة جول-طومسون في درجات الحرارة المرتفعة، $\frac{\partial T}{\partial P} < 0$، بينما تنخفض في نفس الشروط –

حيث r_{min} قيمة المسافة الفاصلة بين الجزيئين المقابلة للحد الأدنى لطاقة التفاعل. تحقق هذه الصيغة تقارب التكامل (3.6) وإلا فلا معنى للصيغ التي استخلصناها بالاستعانة به. يرينا مظهر الطاقة أن المقدار تحت إشارة التكامل صغير جداً في درجات الحرارة العالية من أجل قيم $U(r)$ الواقعة على يمين $2r_0$ (U صغيرة و $|U| < |U_0| << T$)، $\frac{|U|}{T} << 1$ و

$$e^{\frac{U}{T}} - 1 \simeq 0 \cdot$$

هذا يعني أن قيمة التكامل ناتجة بشكل أساسي عن التكامل بين 0 و $2r_0$ حيث $\frac{U}{T}$ موجب وكبير في آن واحد وبالتالي فإن $B(T)$ موجب. أما في درجات الحرارة المنخفضة ($T << |U_0|$) فعلى العكس تنتج قيمة التكامل عن التكامل على المجال الواقع على يمين $2r_0$ حيث $\frac{|U|}{T} >> 1$ و $e^{\frac{-U}{T}}$ موجب وكبير و $B(T)$ سالبة من أجل درجات الحرارة المنخفضة وتتبع بشكل أسي المقدار $e^{\frac{-U_0}{T}}$. وبما أن $B(T)$ دالة متصلة بدليل درجات الحرارة فإنها معدومة حتماً من أجل درجة حرارة معينة نرمز لها بـ T_B – درجة حرارة بويل Boyle –.

ننظر أيضاً إلى الفرق بين الغاز الكامل والغاز الحقيقي – القريب من الكامل – في سيرورة جول-طومسون، رأينا أن مشتق الحرارة بالنسبة للضغط في هذه السيرورة تعطيه العلاقة ((2.(4.5)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]$$

فهو يساوي الصفر من أجل الغاز الكامل حيث ينعدم الحد بين المعقوفتين وتقع السيرورة في درجة حرارة ثابتة؛ لكنه يساوي في حالة الغاز الحقيقي حيث معادلة الحالة هي (3.11)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{N}{C_p}\left(T\frac{dB}{dT} - B\right) \tag{3.13}$$

ومن (3.6)

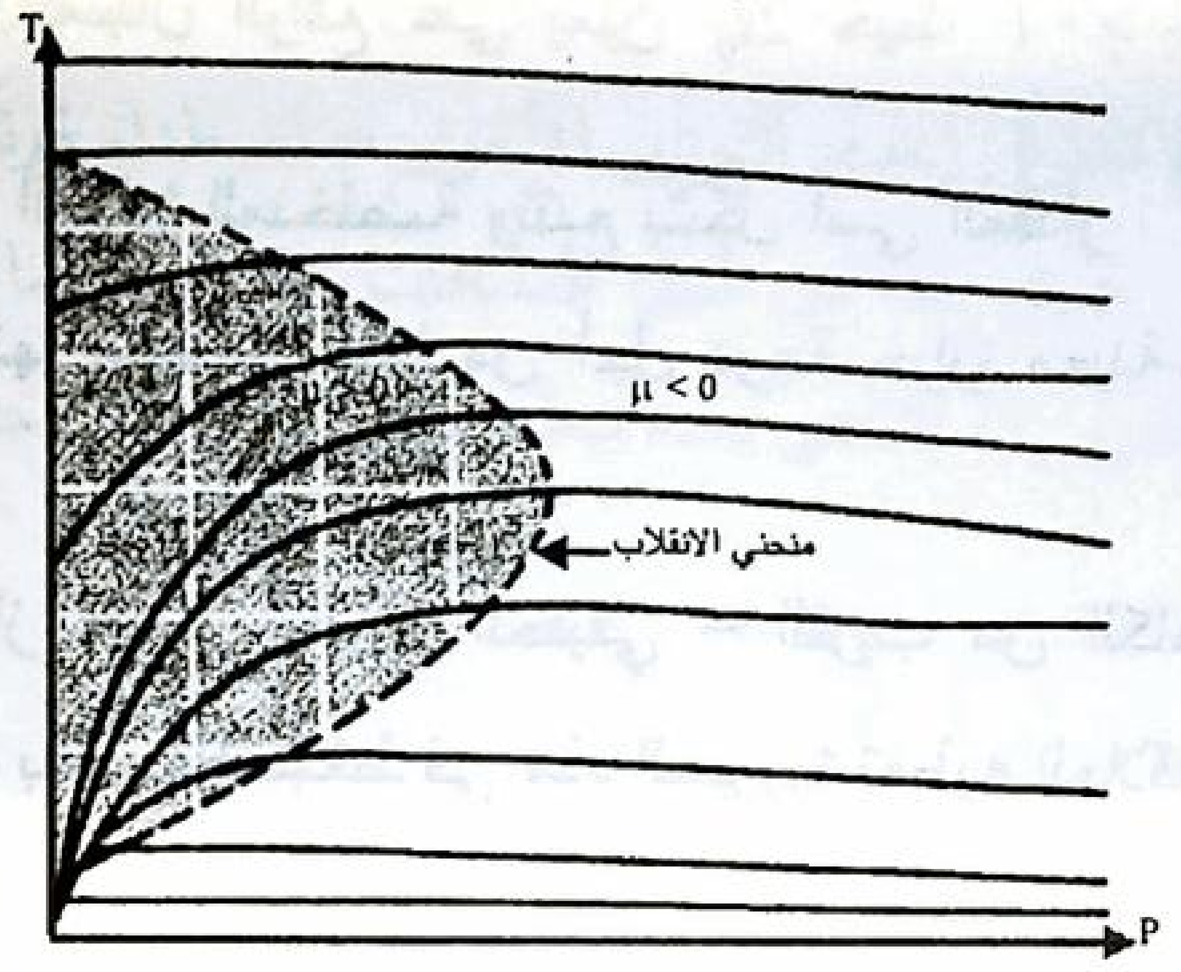
$$= \frac{N}{2C_p}\int\left[\left(e^{\frac{-U}{T}} - 1\right) - T\frac{U}{T^2}e^{\frac{-U}{T}}\right]d\bar{r}$$

$$= \frac{N}{2C_p}\int\left[e^{\frac{-U}{T}}\left(1 - \frac{U}{T}\right) - 1\right]d\bar{r}$$

نرى هنا أيضاً كما رأينا في حال $B(T)$ أن معامل جول-طومسون $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H < 0$ من أجل درجات الحرارة المرتفعة $0 = \frac{U}{T} - 1$، $B(T) > 0$ ولكن التكامل هو $-B(T)$؛ وأن $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H > 0$ من أجل درجات الحرارة المنخفضة : ترتفع درجة الحرارة عندما ننتقل من ضغط غاز مرتفع إلى ضغط منخفض في سيرورة جول-طومسون في درجات الحرارة المرتفعة، $\frac{\partial T}{\partial P} < 0$، بينما تنخفض في نفس الشروط –

ضغط عال نحو ضغط أصغر – في درجات الحرارة المنخفضة ويغير مفعول جول–طومسون إشارته من أجل درجة معينة $\frac{\partial T}{\partial P} = 0$ في درجة حرارة تسمى درجة حرارة الانقلاب.

وبما أن الآنتالبية ثابتة في سيرورة جول–طومسون $H(T, P) =$ ثابتـــة فإنه من الممكن رسم منحني تغيرات درجة الحرارة بدليل الضغط من أجل الأزوت N_2، الشكل.8، الذي يرينا أن ميل المماس سالب من أجل درجات حرارة تزيد عن $350°$ درجة وموجب بدءاً بدرجات حرارة منخفضة جداً ويساوي الصفر (مواز للمحور OP) في نقاط الانقلاب التي تعين منحنياً هو منحني الانقلاب. تستغل خاصة الانقلاب هذه لتبريد الغاز ومن ثم تمييعه بواسطة سيرورة جول–طومسون شريطة أن يبرد في البدء ليصل إلى نقطة الانقلاب، إنها 34°K من أجل الهليوم و 202°K من أجل الهدروجين على سبيل المثال.



الشكل.8

يمكن عندما تكون كثافة الغاز كبيرة أخذ اصطدام الجزيئات فيما بينها ليس زوجاً زوجاً فحسب كما فعلنا حتى الآن وإنما اصطدام ثلاث أو أربع جزيئات فيما بينها في آن واحد وكتابة الطاقة على الشكل

$$E_{IV}(p, q) = E_1 + E_2 + E_3 + \ldots$$
$$= \frac{p^2}{2m} + \left(\frac{p^2}{2m} + \sum_{i,j} U_{ij}\right) + \left(\frac{p^2}{2m} + \sum_{i,j,k} U_{ijk}\right) + \ldots$$

حيث U_{ijk} هي طاقة تفاعل ثلاث جزيئات لا على التعيين، هذا يعني أن التكامل في حساب الطاقة الحرة لا يتحول إلى تكامل على حجم واحد كما في (3.5) وإنما على حجمين ثم ثلاثة حجوم الخ. مما يؤدي إلى نشر لـ P، بقوى V على الشكل

$$P = \frac{NT}{V}\left(1 + \frac{NB(T)}{V} + \frac{N^2C(T)}{V^2} + \ldots\right) \qquad (3.14)$$

يسمى هذا النشر نشر فيريل Viriel (منشأ الكلمة الاسم القديم للطاقة : القوى الحية) وتسمى المعاملات B، C، الخ معاملات فيريل. لن ندخل في التفاصيل هنا[3].

3.3- صيغة فان دير فالس Van der Waals

تدرجنا في دراسة الغاز من الغاز الكامل، الذي لا تتفاعل جزيئاته وتقتصر طاقته على طاقة جزيئاته الحركية – طاقة مركز كتلتها الانسحابية، إلى الغاز الحقيقي مكتفين في مرحلة أولى بتفاعلات ضعيفة في غاز مخلخل، تتفاعل جزيئاته زوجاً زوجاً ومشيرين في مرحلة ثانية إلى التفاعلات في غاز أكثر كثافة تتفاعل (تتصادم) جزيئاته بأعداد مختلفة في آن واحد، ثلاثة، أربعة جزيئات، الخ.. وترتفع قيمة طاقة التفاعل ويزداد مع هذا الارتفاع الابتعاد عن حالة الغاز المثالي إلى أن يصبح الغاز مائعاً (جسماً مكثفاً). لكن خواص طاقة التفاعل الكبيرة وكذلك خواص المائع التابعة إلى نوع المائع لا تُمكن والحال هذه من إعطاء صيغ عامة تنطبق على كل الموائع كما فعلنا في حال الغاز. ومع ذلك فإنه من الممكن إيجاد صيغة توصف الانتقال من الحالة الغازية إلى الحالة المائعة وتعطي نتائج مضبوطة في الحالتين الحديتين الغاز الكامل والمائع. أعطى فان دير فالس هذه الصيغة بشكل تجريبي، كما هو حال قانون الغاز الكامل لماريوط وبويل، ولكننا كما في حال معادلة حالة الغاز الكامل نستخلصها نظرياً انطلاقاً من الأسس التي بنينا عليها الترموديناميك : قوانين الميكانيك الإحصائي.

سننظر إلى غاز وحيد الذرات بعيد عن حالة الغاز الكامل في درجات حرارة مرتفعة على أن نعمم النتائج التي نحصل عليها إلى حالة الغاز متعدد الذرات. لنعد إلى الدالة B في (3.6) ولنقسم التكامل، الذي نجريه في الإحداثيات الكروية، إلى قسمين $r \in [0, 2r_0]$ و $r \in [2r_0, \infty]$ نظراً لاختلاف قيمة الطاقة U الكبير بين هذين المجالين وانتقالها من طاقة نابذة كبيرة جداً إلى طاقة جاذبة متناهية إلى الصفر، نكتب إذاً :

$$\int\left(1 - e^{\frac{-U}{T}}\right)d\bar{r} = 4\pi\int_0^{2r_0}\left(1 - e^{\frac{-U}{T}}\right)r^2dr + 4\pi\int_{2r_0}^{\infty}\left(1 - e^{\frac{-U}{T}}\right)r^2dr \qquad (3.14)$$

إن الحد الأسي مهمل في التكامل الأول أمام 1 وقيمة التكامل هي $4\pi\frac{1}{3}(2r_0)^3 = \frac{16}{3}\pi r_0^3$ فهو إذاً $2 \cdot \frac{16}{3}\pi r_0^3$؛ 2 · b حيث رمزنا بـ b لـ

$$b = \frac{16}{3}\pi r_0^3 \qquad (3.15)$$

---

[3] نحيل القارئ المهتم إلى كتاب Landau-Lifshitz المجلد الخامس (الذي أصبح التاسع بجزئين) §75 أو إلى كتاب Feynman : Statistical Mechanics, a Set of Lectures P.100-104.

إن b أربع مرات حجم ذرة الغاز عندما يكون الغاز وحيد الذرات، ولكنها لا تساوي بطبيعة الحال أربع مرات حجم الجزيء عندما يكون الغاز متعدد الذرات.

نذهب في نشر $e^{\frac{-U}{T}}$ في التكامل الثاني، حيث $\frac{U}{T} << 1$ في درجات الحرارة العالية كما رأينا، إلى الحد الثاني عوضاً عن التوقف عند $e^{\frac{-U}{T}} = 1$ كما فعلنا في الرقم السابق. نكتب قيمة التكامل على الشكل

$$\frac{1}{T}\int_{2r_0}^{\infty} 4\pi U r^2 dr = -\frac{2a}{T} \qquad (3.16)$$

ذلك أن U سالبة في كل المجال والتكامل مقدار سالب : a ثابتة موجبة.

والحصيلة في (3.14) حيث B هي نصف التكامل

$$B(T) = b - \frac{a}{T} \qquad (3.17)$$

وبالتبديل في (3.7) و(3.10) نجد قيمتي الكمونين الترموديناميكيين

$$F = F_p + \frac{N^2}{V}(Tb - a) \qquad (3.18)$$

$$\phi = \phi_p + NP\left(b - \frac{a}{T}\right) \qquad (3.19)$$

نستبدل بـ F_p قيمتها في (2.21) ونكتب F على الشكل

$$F = Nf(T) - NTLn\frac{e}{N} - NT\left(LnV - \frac{Nb}{V}\right) - \frac{N^2 a}{V} \qquad (3.18)'$$

وهو شكل يصلح من أجل غاز حقيقي قريب من الكامل لم نأخذ بعين الاعتبار فيه إلا الاصطدامات زوجاً زوجاً، مهملين الاصطدامات الثلاثية، الخ. هذا يعني أن الحجم كبير بما يكفي لتجنب هذه الاصطدامات، كبير بالنسبة لمجموع حجوم الذرات : $V >> Nb$. يتيح هذا التقريب كتابة $\frac{-Nb}{V}$ على شكل Ln

$$\begin{cases} Ln(1 - x) = -x \\ \text{و} \\ LnV - \frac{Nb}{V} = LnV + Ln\left(1 - \frac{Nb}{V}\right) = Ln(V - Nb) \end{cases}$$

و '(3.18) على الشكل

$$F = Nf(T) - NTLn\frac{e}{N}(V - Nb) - \frac{N^2 a}{V} \qquad (3.18)''$$

$$= F_p - NTLn\left(1 - \frac{Nb}{V}\right) - \frac{N^2 a}{V}$$

تصلح كتابة F على هذا النحو في حالة الغاز الكامل حيث تعطي F_0 عندما يكون V كبيراً – عندما يكون الغاز مخلخلاً، كما تصلح في حالة المائع لأنها تبين استحالة الانضغاط – عندما يصبح الحجم V أصغر من Nb (اللوغاريتم عدد سالب). نرى باشتقاق "(3.18)، نظراً لـ (2.22) أن

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V} + \frac{NT}{1-\frac{Nb}{V}} \times \frac{Nb}{V^2} - \frac{N^2a}{V^2}$$

$$= \frac{NT}{V}\left(1+\frac{Nb}{V-Nb}\right) - \frac{N^2a}{V^2} = \frac{NT}{V-Nb} - \frac{N^2a}{V^2} \qquad (3.20)$$

ومنه معادلة حالة فان دير فالس

$$\left(P+\frac{N^2a}{V^2}\right)(V-Nb) = NT \qquad (3.21)$$

إنها إحدى الصيغ الوسيطة بين حالة الغاز الكامل وحالة المائع حسب التقريب الذي لجأنا إليه ولكنها ليست الوحيدة إذ يمكن القيام بتقريبات متغايرة. تجدر الملاحظة أن الثابتين a و b تحددهما التجربة. ليست b هنا أربعة أضعاف حجم الذرة حتى في حالة الغاز وحيد الذرات. نكتب معادلة فان ديرفالس من أجل مول واحد و T غير ذات أبعاد، مقيسة بـ kT $(N_a k = R)$، على الشكل

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \qquad (3.21)'$$

حيث v حجم المول. يطلق على $\frac{a}{v^2}$ اسم ضغط التماسك Cohesion.

نحسب معامل تمدد الغاز بأخذ تفاضل هذه العلاقة ووضع $dP = 0$ فنجد

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{v-b}{vT - \frac{2a}{R}\left(\frac{v-b}{v}\right)^2}$$

تعمم هذه العلاقة قيمة معامل تمدد الغاز الكامل $\alpha = \frac{1}{T}$ ولدينا الفرق بينهما

$$\alpha - \frac{1}{T} = \frac{\frac{2a}{RT}\left(\frac{v-b}{v}\right)^2 - b}{vT - \frac{2a}{R}\left(\frac{v-b}{v}\right)^2} \qquad (3.21)''$$

(يجب وضع N_a عوضاً عن R في هذه العلاقة عندما نعود إلى T مقيسة بالطاقة).

إن $v >> b$ وكذلك $R >> a$ لذا نكتفي بالحدود الخطية بـ a و b في هذه العلاقة ونكتب

$$\alpha - \frac{1}{T} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{vT} \qquad (3.21)'''$$

والفرق بين α و $\frac{1}{T}$ موجب من أجل أغلب الغازات كجزيء الأكسجين O_2 أو الآزوت N_2 في درجات الحرارة العادية. لكن ذلك لا ينطبق على جزيء الهدروجين وبعض الغازات النبيلة ذلك أن قوى التماسك

تصلح كتابة F على هذا النحو في حالة الغاز الكامل حيث تعطي F_P عندما يكون V كبيراً – عندما يكون الغاز مخلخلاً، كما تصلح في حالة المائع لأنها تبين استحالة الانضغاط – عندما يصبح الحجم V أصغر من Nb (لوغاريتم عدد سالب). نرى باشتقاق "(3.18)، نظراً لـ (2.22) أن

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V} + \frac{NT}{1 - \frac{Nb}{V}} \times \frac{Nb}{V^2} - \frac{N^2a}{V^2}$$

$$= \frac{NT}{V}\left(1 + \frac{Nb}{V - Nb}\right) - \frac{N^2a}{V^2} = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2a}{V^2} \qquad (3.20)$$

ومنه معادلة حالة فان دير فالس

$$\left(P + \frac{N^2a}{V^2}\right)(V - Nb) = NT \qquad (3.21)$$

إنها إحدى الصيغ الوسيطة بين حالة الغاز الكامل وحالة المائع حسب التقريب الذي لجأنا إليه ولكنها ليست الوحيدة إذ يمكن القيام بتقريبات متغايرة. تجدر الملاحظة أن الثابتتين a و b تحددهما التجربة. ليست b هنا أربعة أضعاف حجم الذرة حتى في حالة الغاز وحيد الذرات. نكتب معادلة فان ديرفالس من أجل مول واحد و T غير ذات أبعاد، مقيسة بـ kT $(N_a k = R)$، على الشكل

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \qquad (3.21)'$$

حيث v حجم المول. يطلق على $\frac{a}{v^2}$ اسم ضغط التماسك Cohesion.

نحسب معامل تمدد الغاز بأخذ تفاضل هذه العلاقة ووضع $dP = 0$ فنجد

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{v - b}{vT - \frac{2a}{R}\left(\frac{v - b}{v}\right)^2}$$

تعمم هذه العلاقة قيمة معامل تمدد الغاز الكامل $\alpha = \frac{1}{T}$ ولدينا الفرق بينهما

$$\alpha - \frac{1}{T} = \frac{\frac{2a}{RT}\left(\frac{v - b}{v}\right)^2 - b}{vT - \frac{2a}{R}\left(\frac{v - b}{v}\right)^2} \qquad (3.21)''$$

(يجب وضع N_a عوضاً عن R في هذه العلاقة عندما نعود إلى T مقيسة بالطاقة).

إن $v >> b$ وكذلك $R >> a$ لذا نكتفي بالحدود الخطية بـ a و b في هذه العلاقة ونكتب

$$\alpha - \frac{1}{T} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{vT} \qquad (3.21)'''$$

والفرق بين α و $\frac{1}{T}$ موجب من أجل أغلب الغازات كجزيء الأكسجين O_2 أو الآزوت N_2 في درجات الحرارة العادية. لكن ذلك لا ينطبق على جزيء الهدروجين وبعض الغازات النبيلة ذلك أن قوى التماسك

في هذه الغازات المحددة بـ a ضعيفة إلى حد يجعل الطرف الثاني في '''(3.20) سالباً في درجة الحرارة العادية. ولهذا السبب كان يطلق على H_2 اسم الغاز فوق الكامل.

نحصل من ''(3.18) على الأنتروبية حسب '(1.13)

$$S = S_p + NLn\left(1 - \frac{Nb}{V}\right) \tag{3.22}$$

ومنه على الطاقة $E = F + TS$

$$E = E_p - \frac{Na^2}{V} \tag{3.23}$$

تبين هذه العلاقة أن الحرارة النوعية بحجم ثابت $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$ تنطبق على الحرارة النوعية للغاز الكامل ويمكن أن تكون ثابتة كما رأينا في §2.4. نحسب C_p حسب العلاقة ((3.11).2) وصيغة فان دير فالس لنجد أن

$$C_p - C_V = \frac{N}{1 - \frac{2Na}{TV^3}(V - Nb)^2}$$

C_p تابعة للحرارة وللحجم ولا يمكن لها أن تكون ثابتة.

4. إشعاع الجسم الأسود

1.4– غاز الفوتونات

ننتقل في هذه الفقرة لمعالجة غاز كامل محصور في حيز من الفضاء في حالة التوازن الترموديناميكي مختلف عن الغازات الكاملة المؤلفة من ذرات وجزيئات التي درسناها حتى الآن. إنه الغاز المؤلف من جسيمات الضوء التي لا كتلة لها والتي نسميها فوتونات. إنها الجسيمات التي يربطها الميكانيك الكمومي بالموجة الكهرطيسية على غرار ربطه كل جسيم بموجة كما سنرى في المجلد الرابع، على أن نلاحظ أن مفهوم الضوء المؤلف من حبيبات – والضوء هو الجزء من الموجات الكهرطيسية التي تؤثر في العين البشرية ما بين الأحمر والبنفسجي – مفهوم قديم جداً.

إن معادلات الموجة الكهرطيسية، المعادلة $\Box^2 A = \mu j$ (((4.10).7).I) ومعادلات الحقلين الكهربائي $\vec{E}$ والمغنطيسي $\vec{B}$ التي نحصل عليها من المعادلة السابقة، معادلات خطية تقبل مبدأ التوضيع : فالحقل الكهربائي الناتج في نقطة ما عن شحنتين نقطتيتين q_1 و q_2 موجودتين في نقطتين معينتين هو مجموع الحقلين $\vec{E}_1$ الناتج عن q_1 عندما تكون وحيدة و $\vec{E}_2$ الناتج عن q_2 عندما تكون وحيدة أي أن الحقلين،

وبشكل أدق وأوضح أن الفوتونات الممثلة لهذين الحقلين لا تتفاعل فيما بينها، لا طاقة تفاعل كامنة بينها وتشكل بالتالي غازاً كاملاً مثالياً.

تصدر كل الأجسام أمواجاً كهرطيسية (فوتونات) بطاقات معينة مما يدفعنا إلى القول أن الإشعاع هو أحد المصادر الأساسية لانتقال الطاقة؛ إلا أن هذا الإشعاع لا يصبح مرئياً إلا عند ارتفاع درجة حرارة الجسم المصدر وهكذا نرى بتسخين الجسم وبارتفاع طاقة الإشعاع، بارتفاع تواتره ν أن لون الجسم ينتقل بالتدريج من الأحمر إلى الأصفر إلى البنفسجي ليتوهج جامعاً كل ألوان الطيف المرئي. سنتصور إذاً الإشعاع الذي ندرسه في درجة حرارة T هي درجة حرارة الجسم المشع وأنه محصور في تجويف خاو تحيط به جدران الجسم المشع. تصطدم الفوتونات – الموجة الكهرطيسية – بهذه الجدران التي قد تمتصها أو تعكسها جزئياً أو كلياً مما يؤدي إلى تغير في درجة حرارتها يلزمنا، للإبقاء على التوازن الترموديناميكي مع الإشعاع، وضعها في محم يحافظ على ثبات درجة الحرارة التي هي درجة حرارة الموجات الكهرطيسية في التجويف – ونقول اختصاراً درجة حرارة الإشعاع – مما يتيح لنا النظر إلى التجويف كنظمة ترموديناميكية مستقلة عن إصدار وامتصاص الإشعاع في الجدران.

لن نستطيع معالجة هذا الغاز الكامل عندما ننظر إلى الحقل الكهرطيسي كجسيم إلا في إطار الميكانيك الكمومي الذي سنعالجه في المجلد الرابع والميكانيك الكمومي الإحصائي الذي سنعالجه في المجلد الخامس، وإذا أردنا أن نكون أكثر دقة فيجب إدخال النسبية الخاصة لأن سرعة انتشار الضوء هي 300000كم في الثانية – وقد رأينا أن منشأ النسبية الخاصة هي الكهرطيسية (انظر الفصل السابع من المجلد الأول) – إلا أن إضافة النسبية الخاصة إلى ميكانيك الكم يعني دراسة نظرية الحقول المكممة الخارجة عن إطار هذا الكتاب. لذلك سنكتفي هنا بالنظر إلى الموضوع من وجهة نظر الموجات الكهرطيسية والكلام عن الفوتونات لإضفاء صبغة جسيمية على المعالجة الترموديناميكية للموضوع.

2.4– الموجة الكهرطيسية

تتألف الموجة الكهرطيسية من حقلين متلازمين، الحقل الكهربائي $\vec{E}$ والحقل المغنطيسي $\vec{B}$. نركز انتباهنا على الحقل الكهربائي لأن شبكية العين تتأثر به ولا تتأثر بالحقل المغنطيسي. نكتب الحقل الكهربائي على الشكل

$$\vec{E} = E_0(\omega, \vec{r})e^{i(\omega t - \vec{k}\cdot\vec{r})} \tag{4.1}$$

ولدينا العلاقات التالية بين السرعة الزاوية (التواتر الزاوي) ω ودور الموجة T، وطول الموجة λ والتواتر (التردد) ν، وهي علاقات واضحة من التعريف

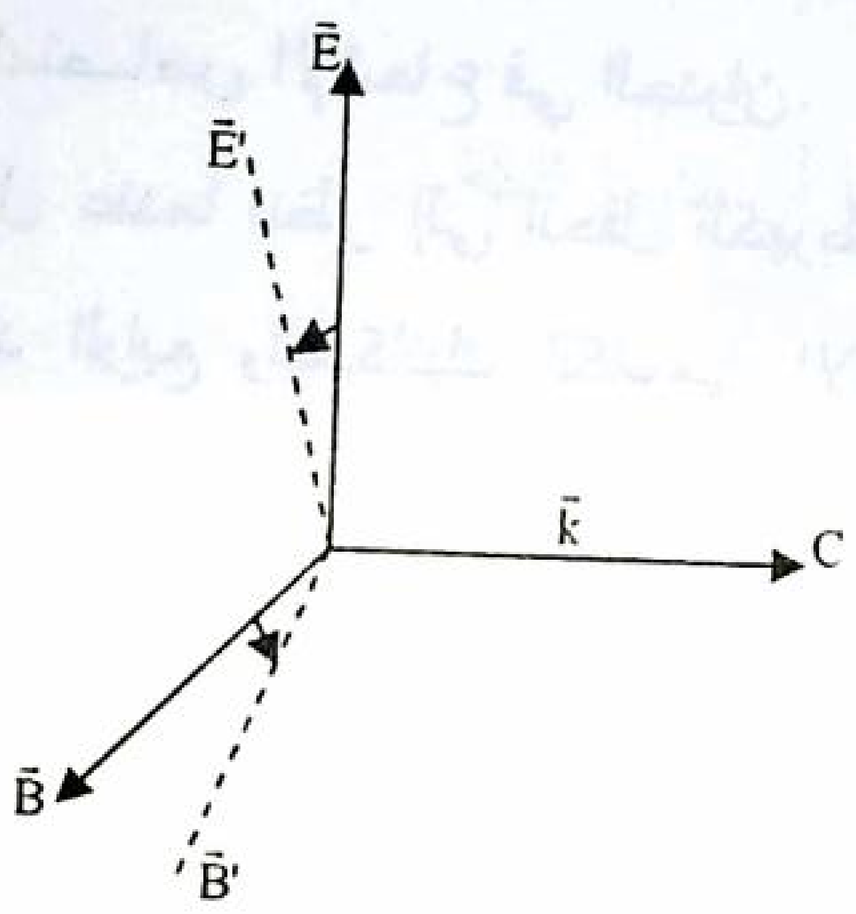
$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi}{\lambda}c = 2\pi\nu \tag{4.2}$$

ونعرف متجهة الموجة $\vec{k}$ بالعلاقة

$$\left|\vec{k}\right| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c} \qquad (4.3)$$

تقابل التواترات العالية طاقات عالية أكبرها أشعة غاما فالأشعة السينية فتحت البنفسجية (أطوال الموجات صغيرة) والتواترات المنخفضة الأشعة الحمراء ففوق الحمراء (أطوال الموجات كبيرة) وبينها التواترات المرئية. يعبر مربع سعة الموجة عن هذه الطاقة، ويصبح مستقلاً عن الوضع $\vec{r}$ عندما يكون الحقل بعيداً عن المصدر $|r| >> \lambda$ ونقول عندئذ عن الموجة الكهرطيسية إنها موجة مستوية ويقع الحقلان المتعامدان $\vec{E}$ و $\vec{B}$ في مستوي عمودي على اتجاه انتشار الموجة الذي تحدده متجهة الموجة $\vec{k}$، الشكل.9. يمكن إذاً أن يكون لـ $\vec{E}$ في هذا المستوي مسقطان على محورين متعامدين، استقطابان، بمعنى أن اتجاه $\vec{E}$ (وكذلك $\vec{B}$) ليس ثابتاً في مستوي الموجة. نفرض أن الموجة موجة مستقرة في التجويف المتوازن ترموديناميكياً أي أنها تعريفاً لا تتوقف على الزمن، وتأخذ إذاً بفرض كونها مستوية أيضاً الشكل

$$E = E_0(\omega)e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \qquad (4.4)$$



الشكل.9

إن المقدار

$$\left|E_0(\omega)\right|^2 d\vec{k} = \left|E_0(\omega)\right|^2 dk_1dk_2dk_3 \qquad (4.5)$$

يعبر عن كثافة الطاقة في فضاء متجهة الموجة (المتناسبة مع ω) أو عن عدد الفوتونات في واحدة حجوم هذا الفضاء. إن فرضنا كون الموجة مستوية يعني أن هذا العدد لا يتوقف على الوضع وأن حقل الإشعاع حقل متجانس. وهو فرض لا بد منه لتساوي توزع احتمالات الوضع (توزع بولتزمان) في حالة التوازن الترموديناميكي. لنفرض أننا وضعنا في التجويف كتلتين صغيرتين لهما ذات درجة الحرارة T ولنفرض أننا أحطناهما براشحين يسمحان بمرور الأمواج ذات التواتر الزاوي $\omega(\vec{k})$ فإذا كان عدد الفوتونات ذات هذا التواتر أكبر في المنطقة التي وضعنا فيها الكتلة الأولى منه في المنطقة التي توجد فيها الكتلة الثانية فإن هذه الأخيرة ستتلقى طاقة أكبر مما تعطي وستختلف درجتا الحرارة بين الكتلتين وينعدم التوازن. نرى بنفس المحاكمة أن الإشعاع متناحي، أن $E_0\left(\omega\left(\left|\vec{k}\right|\right)\right)$ تابع للقيمة المطلقة لـ $\vec{k}$

وليس لاتجاهها وإلا لتلقت الكتلة الموضوعة في اتجاه الشمال طاقة مختلفة عن تلك الموضوعة في اتجاه آخر وانعدم التوازن الترموديناميكي. نرى أخيراً أن الإشعاع مستقل عن الاستقطاب. يكفي لذلك أن نضع مستقطباً (عوضاً عن الراشح) حول كل من الكتلتين لنصل إلى نفس الاستنتاج : إن الإشعاع غير مستقطب بمعنى أن لاتجاهي الاستقطاب ذات الطاقة.

لنلاحظ أن ضغط الإشعاع، ضغط غاز الفوتونات على جدران التجويف مختلف عن ضغط الغازات الكاملة الأخرى الذي نكتبه بدليل الطاقة الحركية على الشكل

$$P = \frac{2n}{3}\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{n}{3}\langle pv \rangle \qquad (4.6)$$

نظراً لـ '(1.19) ومعادلة الغاز الكامل :

$$\left\langle \frac{1}{2}pv \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = 3\frac{T}{2} = \frac{3}{2}\frac{PV}{N} = \frac{3}{2}\frac{P}{n}$$

حيث p اندفاع الجسيم و n عدد الجسيمات في واحدة الحجوم.

لكن انعدام كتلة الفوتون يعطي للعلاقة النسبوية بين الطاقة والاندفاع $\left(\frac{E^2}{c^2} - |\vec{p}|^2 = m^2c^2\right)$ الشكل التالي (('(3.11)،7)،I)

$$\varepsilon^2 = p^2c^2$$

حيث ε طاقة الفوتون

أي أن الضغط في (4.6) من أجل الفوتونات هو

$$P = \frac{n}{3}\langle \varepsilon \rangle \qquad (4.7)$$

وهكذا فإن

$$PV = \frac{1}{3}\langle E \rangle \qquad (4.7)'$$

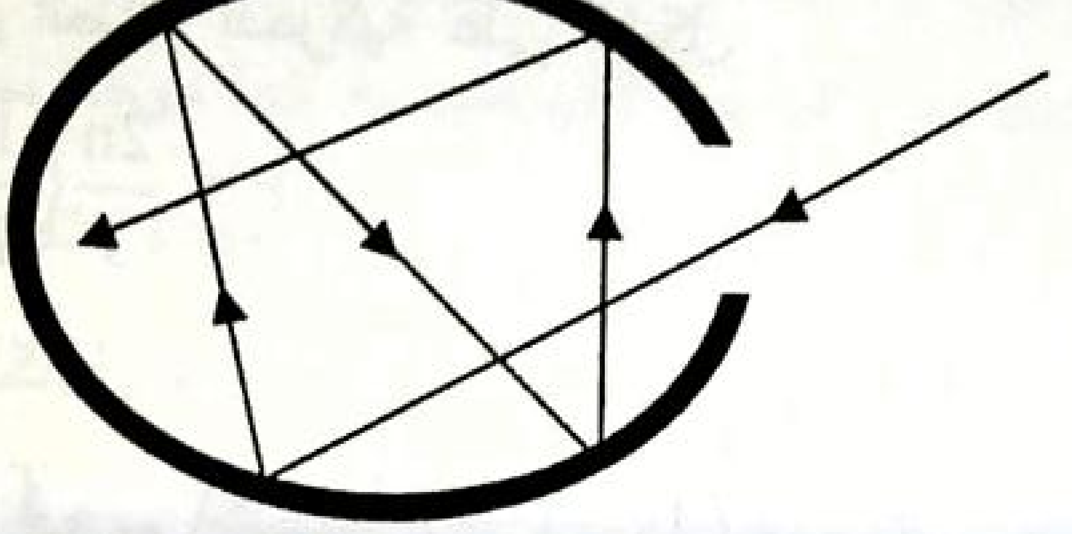
حيث $\langle E \rangle = N\langle \varepsilon \rangle$، N عدد الفوتونات في الحجم V أي أن γ في '(2.23) هو $\frac{4}{3}$ لهذا الغاز الكامل "وحيد الذرات" وتأخذ العلاقة (2.42) الشكل

$$PV^{4/3} = \text{ثابـــت} = \alpha \qquad (4.8)$$

تنطبق علاقة انضغاطية الإشعاع هذه على تجويفات لا تحوي إلا على غاز الفوتونات أي على النجوم الساخنة جداً التي تُهمل وجود الذرات في داخلها وهو أمر لا ينطبق على الشمس مثلاً فهي ليست حارة بما فيه الكفاية وفي داخلها ذرات عديدة، ولا ينطبق بطبيعة الحال على التجويف – الفرن الساخن – الذي ندرسه في هذه الفقرة.

3.4- قوانين الإشعاع الأسود

لا بد لنا للقيام بإجراء قياسات على التجويف من إحداث ثقب صغير فيه يرصد الإشعاع الصادر عن التجويف على أن لا يؤثر على التوازن الترموديناميكي. أما الشعاع الخارجي الوارد عليه من خلال الثقب فتمتصه الجدران شيئاً فشيئاً بعد انعكاسات متعددة عليها، الشكل.10.



الشكل.10

لذلك تسمى الإشعاعات الصادرة عن التجويف إشعاع الجسم الأسود لأن الجسم الأسود تعريفاً هو الجسم الذي يمتص كل الإشعاعات الواردة عليه أياً كان تواترها.

عندما تكون الجدران عاكسة تماماً – مرايا – فيوضع في التجويف غبار سخام (سواد الدخان) حرارته النوعية منخفضة جداً بحيث لا يؤثر وجوده على التوازن الترموديناميكي ويمتص الأشعة الواردة.

إن أول قوانين الإشعاع الأسود هو قانون كيرشوف Kirchhoff (1859) القائل بعدم تبعية كثافة الطاقة المعرفة بـ $u(\nu, T)$ من أجل تردد معين ν ودرجة حرارة T لطبيعة جدران التجويف.

يبرهن على هذا القانون بنفس الطريقة التي اتبعناها للبرهان على تجانس وتناحي الإشعاع بأن نأخذ تجويفين A و B في درجة حرارة معينة، طبيعة جدرانهما مختلفة ولنفرض أن $u(\nu, T)$ أكبر في A منه في B. نصل هذين التجويفين ببعضهما بواسطة أنبوب صغير يحتوي على راشح لا يسمح بالمرور إلا للترددات ν. ستمر إشعاعات بهذا التردد من A إلى B أكثر من الإشعاعات المارة بالاتجاه المعاكس وتنخفض بالتالي درجة حرارة A وترتفع درجة حرارة B ونكون بذلك قد أنتجنا فرق درجة حرارة بدون القيام بأي عمل خلافاً للمبدأ الثاني في الترموديناميك. وهكذا فإن $u(\nu, T)$ دالة عامة تنطبق على كل الأجسام وكثافة الطاقة من أجل كل الترددات. إن

$$u(T) = \int u(\nu, T) d\nu \quad (4.9)$$

هي أيضاً دالة عامة تابعة لدرجة الحرارة وحدها.

إن كثافة الطاقة هذه هي ما عبرنا عنه بـ $n\langle\varepsilon\rangle$ في (4.7). والطاقة الكلية

$$E = Vu(T) \quad (4.10)$$

لدينا، بأخذ تفاضل هذه العلاقة ووضعه في ((2.(1.11)

$$dE = TdS - PdV$$

حيث، نظراً لـ (4.7) $PdV = \frac{1}{3}u(T)dV$ ،

تفاضل الأنتروبية

$$dS = \frac{V}{T}\frac{du}{dT}dT + \frac{4}{3}\frac{u}{T}dV \qquad (4.11)$$

وبما أن dS تفاضل تام فإن مشتق معامل dT بالنسبة لـ V يساوي مشتق معامل dV بالنسبة لـ T

$$\frac{4}{3}\frac{\frac{du}{dT}T - u}{T^2} = \frac{1}{T}\frac{du}{dT}$$

ومنه

$$\frac{1}{3}\frac{du}{dT} = \frac{4}{3}\frac{u}{T}$$

وأخيراً

$$\frac{du}{u} = 4\frac{dT}{T}$$

$$u = aT^4 \qquad (4.11)'$$

حيث a ثابتة.

يفضل عادة حساب العلاقة بدليل الاستطاعة التي تشعها واحدة سطوح الثقب لتعيين الثابتة تجريبياً على النحو التالي :

إن تدفق الطاقة، تدفق الفوتونات، عبر سطح ما هو جداء الكثافة بالسرعة مضروباً بعنصر السطح العمودي على اتجاه الحركة. وبما أن الإشعاع متناحي فإن سطح الكرة عمودي على اتجاه الإشعاع والتدفق عبر واحدة السطوح هو $\frac{u(\nu)c}{4\pi}$ حيث 4π هو سطح الكرة ذات نصف القطر المساوي للواحد.

وهكذا فإن الاستطاعة المشعة من قبل سطح الفتحة dS في الزاوية المجسمة $d\Omega$ التي تعمل زاوية θ مع العمودي على السطح في المجال $d\nu$ هي

$$\Delta w = \frac{u(\nu, T)c}{4\pi}dS\cos\theta d\Omega \qquad (4.12)$$

والاستطاعة المشعة الكلية، من أجل كل الترددات والاتجاهات، من قبل واحدة السطوح في الفتحة هي

$$R = \int \Delta w = \frac{c}{4\pi}\int_0^\infty u(\nu)d\nu \int_0^{\pi/2} \cos\theta 2\pi \sin\theta d\theta \qquad (4.13)$$

$$= \frac{caT^4}{4\pi} \cdot \pi = \frac{ca}{4}T^4 = \frac{c}{4}u$$

وتسمى اللمعان Radiance.

نكتب هذه الاستطاعة، هذا التدفق الكلي لإشعاع الجسم الأسود، على الشكل

$$R = \sigma T^4 \qquad (4.14)$$

يعرف هذا القانون باسم قانون ستيفان-بولتزمان Stefan، استنتجه الأول تجريبياً واستخلصه الثاني من قوانين الترموديناميك على الشكل الذي بيناه. أبعاد σ هي أبعاد استطاعة بواحدة السطوح مقسومة على درجة الحرارة وتساوي $5,67.10^{-8}$ وات/مترمربع. $(°K)^4$.

لنلاحظ أن باستبدال u ومشتقها في (4.11) بقيمتيهما في '(4.11) نجد

$$dS = 4a\left(VT^2dT + \frac{1}{3}T^3dV\right) = \frac{4}{3}ad\left(T^3V\right)$$

وبالتكامل، نظراً للمبدأ الثالث $(S = 0$ من أجل $T = 0)$ نجد

$$S = \frac{4}{3}aT^3V \qquad (4.15)$$

إن S ثابتة في التحولات العكوسة والكظومة وبالتالي فإن معادلة تساوي الأنتروبية هي

$$T^3V = \text{ثابتــــة} = \alpha' \qquad (4.16)$$

نستخلص من هذه العلاقة ومن (4.8) معادلة الغاز الكامل للفوتونات

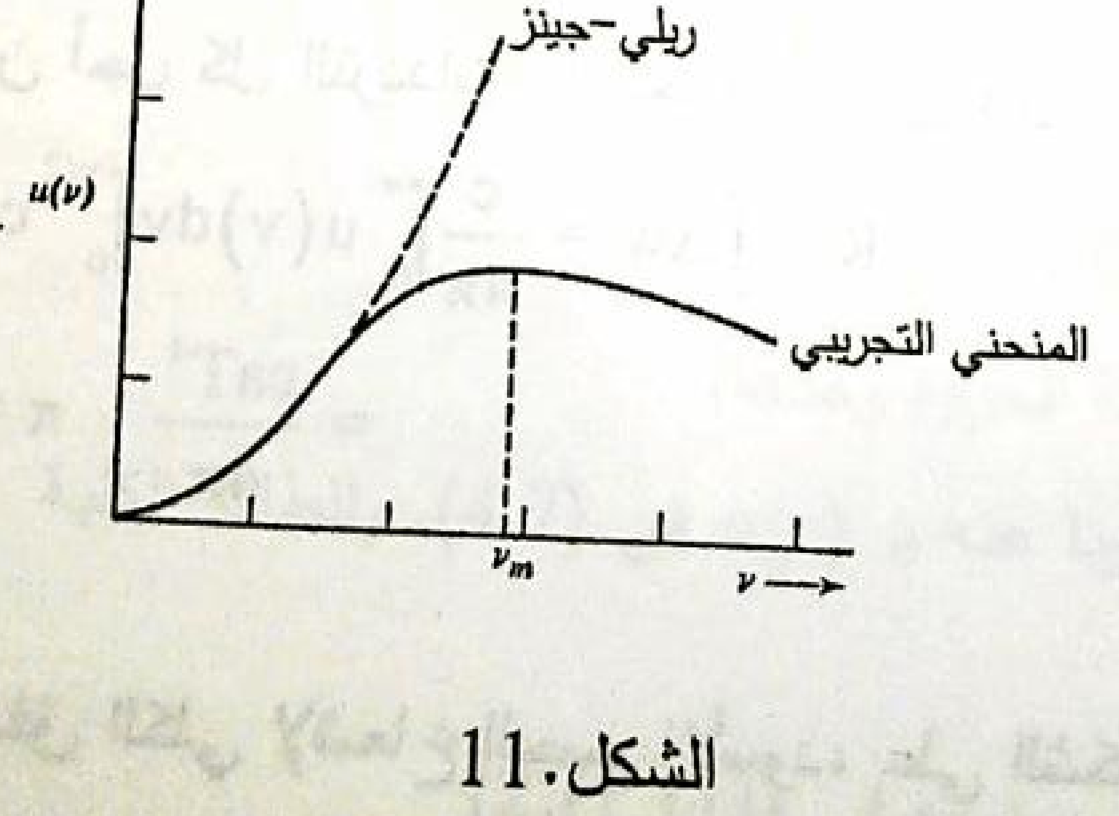
$$PV = \alpha V^{-\frac{1}{3}} = \alpha\alpha'^{-\frac{1}{3}}T \qquad (4.17)$$

4.4- قانون فين Wien وفشل الفيزياء التقليدية الثاني

علينا الآن تحديد العلاقة بين التواتر ν ودرجة الحرارة T لتحديد كثافة الإشعاع الطيفي $u(\nu, T)$. وجد فين أن

$$u(\nu, T) = \frac{\nu^2 kT}{c^3}\Pi \qquad (4.18)$$

حيث Π ثابتة كونية (مستقلة عن درجة الحرارة والإشعاع وعن مادة جدران التجويف) وجد ريلي Rayleigh عام 1900 أنها تساوي 8π، وطور جينز Jeans هذه العلاقة بعدهما. نرى بوضوح أن التكامل على كل التواترات للحصول على كثافة الإشعاع الكلي بدرجة حرارة معينة، الشكل.11، تكامل متباعد: $u = \int_0^\infty u(\nu)d\nu \to \infty$



الشكل.11

تعرف هذه النتيجة باسم كارثة ما تحت البنفسجي (ν كبيرة). جرت العادة على الكتابة بدليل طول الموجة $\lambda = \frac{c}{\nu}$ عوضاً عن ν. وهكذا فإن

$$u(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4}kTd\lambda$$

وبما أن اللمعان الكلي R هو $\frac{cu}{4}$ حسب (4.13)

$$R = \int R_\lambda d\lambda = \frac{c}{4}\int u(\lambda)d\lambda$$

فإن اللمعان الطاقي هو

$$R_\lambda = \frac{2\pi}{\lambda^4}ckT \qquad (4.19)$$

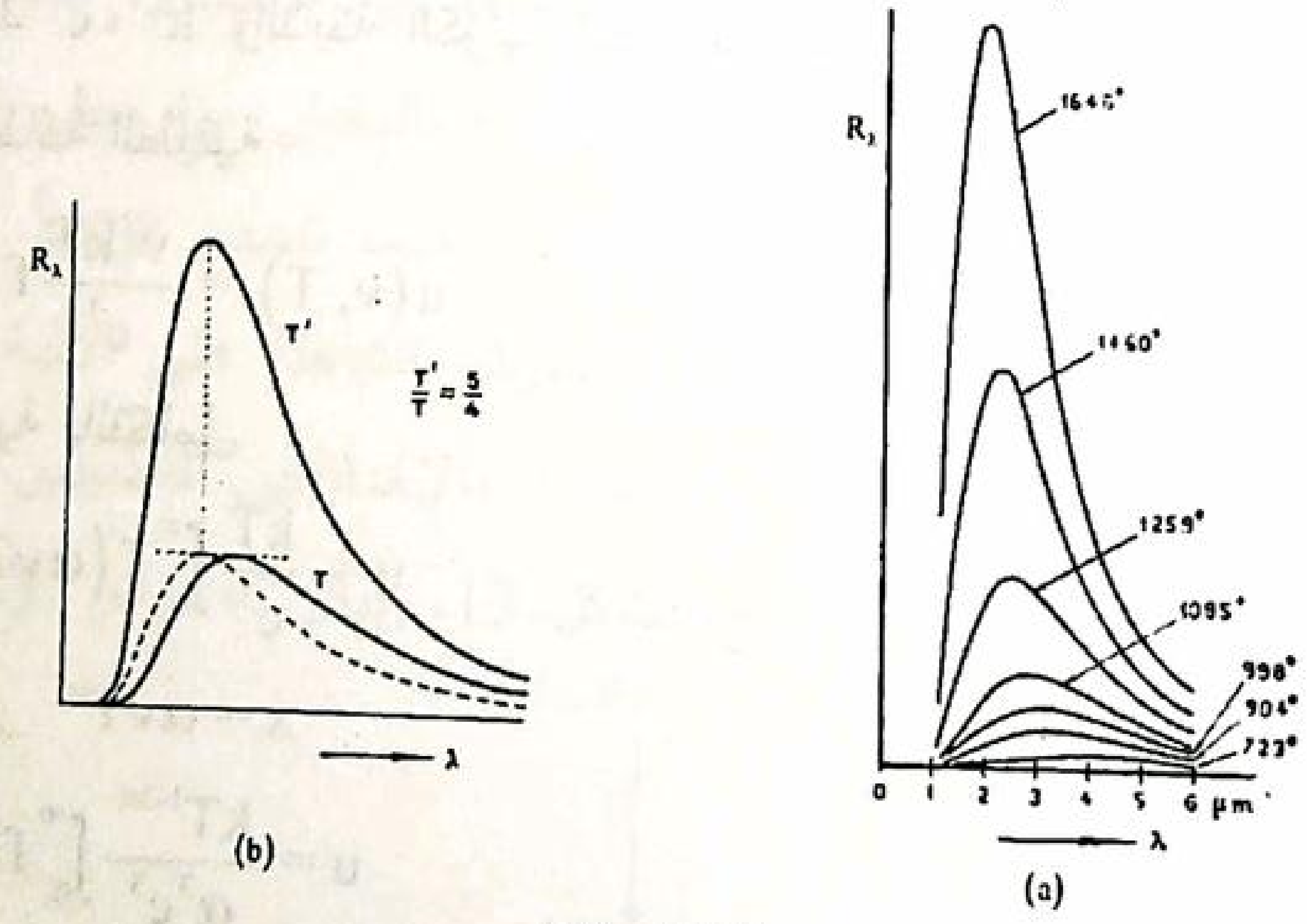
وهذا هو قانون إشعاع ريلي-جينز. يتفق هذا القانون مع المعطيات التجريبية من أجل أطوال الموجة الكبيرة، الشكل.12a، ولكنه يتناهى بسرعة إلى اللانهاية من أجل الموجات القصيرة. نرى من (4.19) أن

$$R_{\lambda'} = R_\lambda \frac{\lambda^4}{\lambda'^4}\frac{T'}{T}$$

وهكذا فإننا إذا أزحنا λ نحو اليسار (بفرض أن $T' > T$) بالمقدار $\frac{T}{T'}$ أي إذا كتبنا $\lambda' = \lambda\frac{T}{T'}$ فإن

$$R_{\lambda'} = R_\lambda\left(\frac{T'}{T}\right)^5 \qquad (4.20)$$

وهو قانون انزياح فين المكتشف عام 1893، الشكل.12b.



الشكل.12

يمكن البرهان على قانون فين بطرق "تقليدية" عديدة، بأن ننظر على سبيل المثال إلى ذرات الجدران كهزاز توافقي متخامد، وقسري (نتيجة تفاعله مع الحقل الكهرطيسي في التجويف) مستعملين النتائج التي وصلنا إليها في المجلد الأول (§2.4).I.4. ولكننا لن نفعل مادامت النتيجة كارثية في كل الأحوال.

ولكننا سنستعمل طريقة برهان تقودنا مباشرة إلى الميكانيك الكمومي أخذها سومرفيلد عن كلازر Glaser[4] وتبين لنا أهمية معادلات الأبعاد في الفيزياء.

إن أبعاد $u(\nu, T)$ المعرفة بـ (4.18) هي $EL^{-3}T$ (طاقة مقسومة على حجم ومضروبة بالزمن T)، أبعاد ν هي T^{-1}، c هي LT^{-1} نرمز لبعد درجة الحرارة بـ θ لنبين أن أبعاد ثابتة بولتزمان k هي $E\theta^{-1}$ (طاقة على درجة حرارة كما نعلم) نريد إيجاد علاقة غير ذات أبعاد بين هذه المقادير

$$\Pi = E^{\alpha}L^{\beta}T^{\gamma}\theta^{\delta}$$

يمكننا أن نفرض $\alpha = 1$ بدون أن يؤثر ذلك على عمومية العلاقة. نضع في الطرف الأيمن u فنحصل على $EL^{-3}T$، نحصل على البعد E^0 بوضع kT في المخرج (kT طاقة و T مقيسة بدرجات الحرارة). نحصل على البعد L^0 بضرب الصورة بـ c^3 ويبقى لدينا T^{-2} نحصل على البعد T^0 بوضع ν^2 في المخرج $\left(\frac{T^{-2}}{T^{-2}}\right)$ وهكذا فإن ثابتة ريلي الكونية Π غير ذات أبعاد

$$\Pi = \frac{uc^3}{kT\nu^2} \qquad (4.21)$$

وتحقق قانون فين (4.18) الذي لا يتفق مع النتائج التجريبية. لقد دخلت في Π ثابتتان كونيتان هما c و k، لابد إذاً من وجود ثابتة ثالثة لحل المسألة. نكتب المقدار الجديد منعدم الأبعاد بدليل المقدارين الفيزيائيين، التواتر ν ودرجة الحرارة T على الشكل

$$\Pi' = \alpha\nu T^n$$

حيث α مقدار تابع لـ c، k والثابتة الكونية الجديدة. إن Π تابعة لـ Π' $\Pi = f(\Pi')$ ونحصل من (4.18) على كثافة الطاقة الطيفية

$$u(\nu, T) = \frac{\nu^2 kT}{c^3} f(\alpha\nu T^n) \qquad (4.22)$$

وعلى كثافة الطاقة الكلية بالتكامل

$$u = \frac{kT}{c^3}\int_0^{\infty} f(\alpha\nu T^n)\nu^2 d\nu$$

الذي نكتبه بدليل المتغير $x = \alpha\nu T^n$

$$u = \frac{kT^{1-3n}}{\alpha^3 c^3}\int_0^{\infty} f(x)x^2 dx$$

يجب أن يكون هذا المقدار متناسباً مع T^4 ليتحقق قانون ستيفان (4.11)'، أي أن يكون $n = -1$ و $x = \frac{\alpha\nu}{T}$ وبالعودة إلى (4.22)

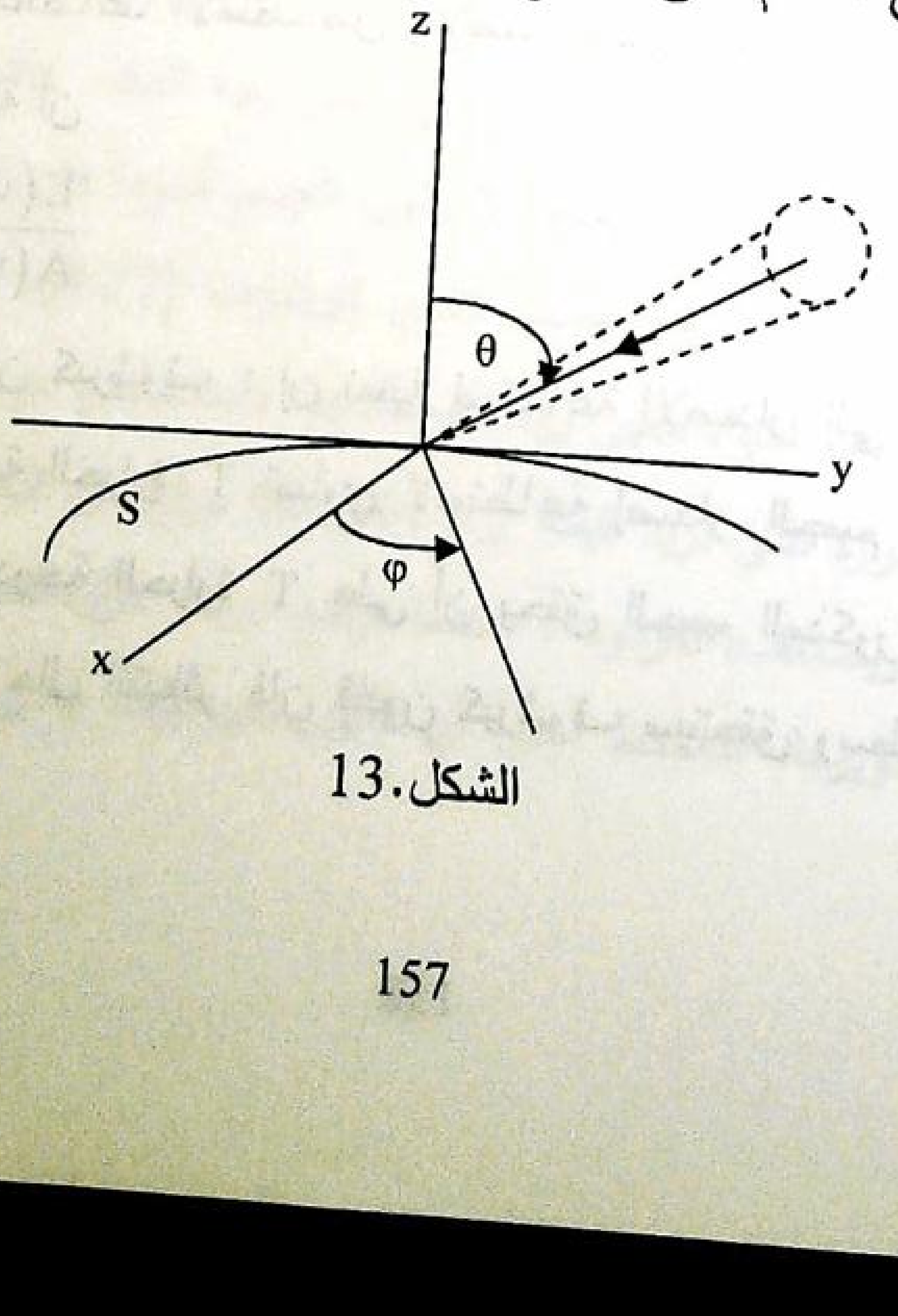
$$u(\nu, T) = \frac{\nu^2 kT}{c^3} f\left(\frac{\alpha\nu}{T}\right) \qquad (4.23)$$

[4] انظر المجلد الخامس لسومرفلد ص. 141 وما يليها.

لكي يكون f غير ذي أبعاد يجب أن يكون المتغير $\frac{\alpha k\nu}{kT} = \frac{\alpha\nu}{T}$ غير ذي أبعاد، وبما أن أبعاد المخرج هي أبعاد طاقة وجب أن تكون أبعاد αk أبعاد فعل نرمز له بـ h : إنها ثابتة بلانك الشهيرة التي أسست لميكانيك الكم في الشهر الأخير من عام 1900، وهكذا ولد هذا الميكانيك من رحم الميكانيك الإحصائي والترموديناميك وأصبح من المستحيل أن تأخذ الطاقات قيماً متصلة دوماً وإنما قيماً منفصلة على وجه الخصوص هي أضعاف $h\nu$ من أجل تواتر ν معين. وهذا ما يميز هذا الميكانيك الجديد تحديداً ويعطيه اسمه : تتغير الطاقة بكمات – بقفزات حدها الأدنى $h\nu$. لم يعد توزع بولتزمان حيث الطاقة متصلة صالحاً، ولكننا سننتظر دراسة الميكانيك الكمومي في المجلد الرابع أولاً لنرى بعد ذلك التوزعات التي تحل محل توزع بولتزمان في الميكانيك الكمومي الإحصائي – الفيزياء الإحصائية – في المجلد الخامس. تذكرنا ولادة ميكانيك الكم من فشل التوفيق بين قانون فين والتجربة بولادة النسبية الخاصة من فشل تجربة مايكلسون–مورلي في التوفيق بين الكهرطيسية (الضوء) والواقع التجريبي.

5.4– الامتصاص والإصدار

درسنا في الأرقام السابقة تبادل الطاقة الكهرطيسية (الفوتونات) بين التجويف وجدرانه في حالة التوازن الترموديناميكي إلا أن انتقال هذه الطاقة في الحالة العامة والأهم عملياً يقع خارج حالة التوازن فالإضاءة بحبابة كهربائية والتسخين بالإشعاع فوق الأحمر وإشعاع الشمس، الخ هي حادثات تقع خارج التوازن الحراري. وهو ما يجعل الإشعاع أحد أهم وسائل نقل الطاقة بين الأجسام. عندما تمتص الذرة فوتوناً طاقته $h\nu$ فإنها تنتقل من مستوى طاقة إلى مستوى أعلى منه بالمقدار $h\nu$ وعلى العكس فإنها تهبط من المستوى الأعلى إلى المستوى الأصغر منه بالمقدار $h\nu'$ عندما تصدر فوتوناً. لن ندرس هذه الآلية المجهرية قبل التعرف على أسس ميكانيك الكم ولكننا سنركز انتباهنا على الآلية الماكروسكوبية. نعين وضع الشعاع الوارد على سطح جسم ما، درجة حرارته T بالإحداثيتين القطبيتين (φ, θ) حيث θ هي الزاوية التي يعملها الشعاع مع الناظم على السطح، الشكل.13، وليكن ν تواتر الإشعاع.



الشكل.13

قد ينعكس هذا الشعاع كلياً (الجسم معدني صقيل) أو جزئياً وقد يتبعثر، أي يتشتت في اتجاهات عدة وقد يمتصه الجسم جزئياً أو كلياً. نسمي الجزء الذي امتصه الجسم في هذه الشروط استطاعة الامتصاص ونرمز له بـ $A(\nu, \theta, \varphi, T)$. تتوقف هذه الاستطاعة على طبيعة الجسم وعلى درجة حرارته ونقول عن الجسم الذي يمتص كل الطاقة الواردة إنه اسود $(A = 1)$ وأعطينا مثالاً على ذلك التجويف الذي يمتص كل الطاقات الآتية من خارج الثقب نتيجة انعكاساتها المتتالية والسريعة جداً على الجدران. والمثال الثاني، على الأقل في مجال الإشعاع المرئي، الجسم أسود اللون الذي لا يعكس الضوء ولا يبعثره.

نميز إصدار الأشعة بالاستطاعة $E(\nu, \theta, \varphi, T)$، وهي كاستطاعة الامتصاص تتوقف على طبيعة الجسم وعلى درجة حرارته. والطاقة الصادرة عن عنصر سطح dS في عنصر الزاوية المجسمة $d\Omega$ وفي مجال التواتر $d\nu$ هي

$$dw_1 = E(\nu, \theta, \varphi, T)\cos\theta dS d\Omega d\nu \tag{4.24}$$

حيث $\cos\theta dS$ هو السطح الظاهري للعنصر المصدِر (العمودي على اتجاه الإصدار). نرى بمقارنة هذا التعريف مع (4.12) أن استطاعة إصدار الجسم الأسود هي

$$E_N = \frac{u(\nu, T)}{4\pi}c \tag{4.25}$$

عندما لا تتوقف E على θ و φ فإن الإشعاع الصادر لا يتوقف إلا على السطح الظاهري وهو ما يعرف باسم قانون لامبير Lambert.

لنقارن بين استطاعتي الامتصاص والإصدار بوضع الجسم في وعاء مغلق درجة حرارته T لا يتبادل الطاقة مع محيطه. إن استطاعة الإشعاع الأسود الذي يتلقاه الجسم هي (4.12) والاستطاعة الممتصة

$$\Delta w_r = A(\nu, \theta, \varphi, T)\frac{u(\nu, T)}{4\pi}c \cos\theta dS d\Omega d\nu \tag{4.26}$$

لنفرض أن هذا الجسم – الموجود في حال التوازن ليس شفافاً (لا ينقل الأشعة)، وليس فلورياً (مشعشعاً Flueorescent يغير تواتر الموجة المتلقاة ثم يبعثرها) ولا يبعثر الموجات الواردة فهو يمتصها أو يعكسها وبالتالي لا تتوقف استطاعتا الامتصاص والإصدار على الزاوية φ.

ترينا العلاقات الثلاث السابقة أن

$$\frac{E(\nu, \theta, T)}{A(\nu, \theta, T)} = E_N \tag{4.27}$$

تعرف هذه العلاقة باسم قانون كيرشوف : إن نسبة استطاعة الإصدار إلى استطاعة الامتصاص لجسم ما في حالة التوازن في درجة الحرارة T تساوي لاستطاعة إصدار الجسم الأسود، وهي دالة كونية لا تتوقف إلا على التواتر ν ودرجة الحرارة T على أن يحقق الجسم المذكور شروط عدم الشفافية وعدم التبعثر وعدم الفلورة. أما في حال التبعثر فإن قانون كيرشوف سيتحقق وسطياً (بالجمع على كل الزوايا المجسمة)

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin\theta \left[E(\nu,\theta,\varphi,T) - A(\nu,\theta,\varphi,T) E_N(\nu,T) \right] \cos\theta d\theta = 0 \quad (4.28)$$

نرى من (4.27) أن استطاعة الإصدار تساوي استطاعة إصدار إشعاع التجويف عندما يكون $A = 1$. وهكذا تشع الأجسام السوداء نفس الإشعاع الذي يبثه التجويف في ذات درجة الحرارة وهذا ما يبرر تسمية التجويف جسماً أسود.

يبدو الجسم "الأسود" كامداً في درجة الحرارة العادية لأن طيف إشعاعه يقع في تحت الأحمر ويبدأ بالإشعاع في الطيف المرئي في درجات الحرارة 1000°K بدأ بالأحمر الغامق (الحديد الساخن)، الخ. يمكن النظر للنجوم في تقريب أولي كجسم أسود لأنها تمتص تقريباً كل ما يردها من إشعاع وتحدد ألوانها (النجوم الحمراء، الصفراء، البيضاء) درجة حرارة سطوحها؛ إن درجة حرارة سطح الشمس على سبيل المثال تساوي 6000°K وتبدو لنا كقرص لأن الإشعاع لا يتوقف إلا على السطح الظاهري حسب قانون لامبير.

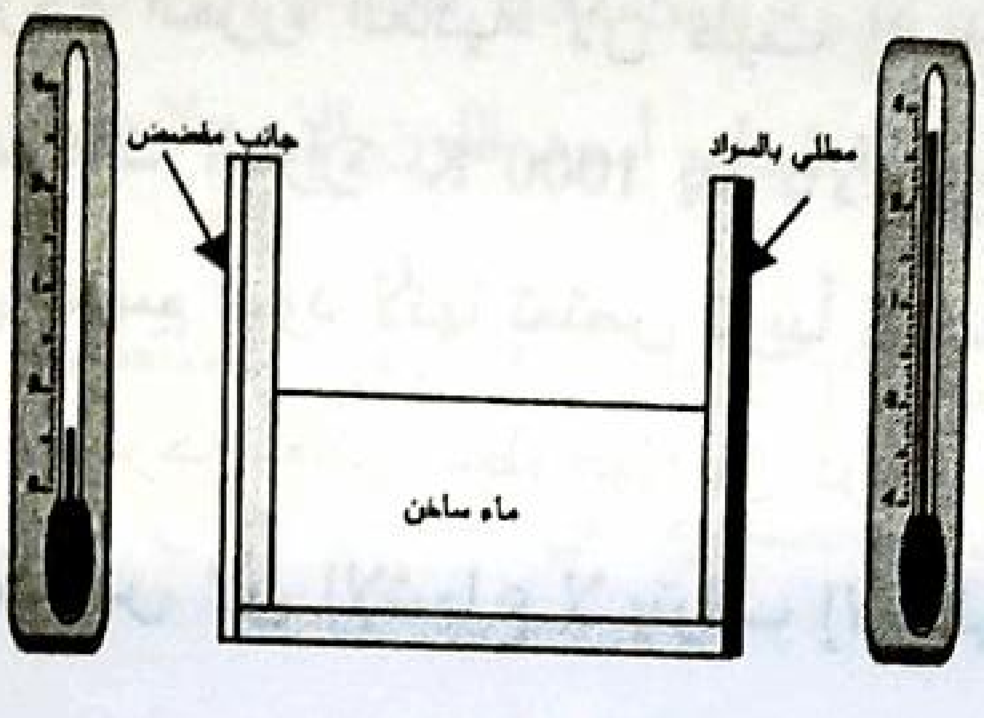
هذا من أجل درجات الحرارة المرتفعة، إذ يمكن من جهة أخرى النظر إلى الكون في بدايته، خلال بضع مئات الآلاف من السنين، كجسم أسود، كتجويف تتفاعل فيه الفوتونات مع ذرات مؤينة (لم تلتقط الإلكترونات بعد) يتوازن فيه الإشعاع الصادر مع الإشعاع الوارد في درجة حرارة ثابتة حوالي 4500°K. لكن توسع الكون أدى إلى انخفاض درجة الحرارة وإلى تشكل الذرات المعتدلة كهربائياً وإلى توقف تفاعل الفوتونات معها وهكذا فاض عدد الفوتونات : إنه الإشعاع "الأحفوري" الذي يصلنا الآن بعد مرور 12 مليار سنة على إصداره، ولكن ما هي حرارة هذا الأشعاع ؟ لنفرض أن أبعاد الكون قد توسعت بنسبة 1500 مرة خلال هذه الفترة أي أن حجم الكون الآن هو $(1500)^3$ مرة حجمه عندما كانت درجة الحرارة 4500°K. يمكننا تصور توسع الكون كظوماً، S ثابتة، وتطبيق العلاقة (4.15) التي تعطينا درجة حرارة الإشعاع الآن

$$(1500)^3 T^3_{\text{الآن}} = 1.(4500)^3_{\text{في بداية الكون}}$$

$$T = 3°K$$

وطول الموجة سنتمتري (أمواج الرادار). وُجد هذا الإشعاع الذي كان الفيزيائيون يفتشون عنه صدفة عام 1965 ونال مكتشفاه جائزة نوبل على ذلك وهو يساوي على وجه الدقة 2,785°K ويعتبر أحد البراهين المهمة على فرضية الانفجار الأعظم. أما عندما لا يكون الجسم أسوداً فإن استطاعة إصداره أصغر من استطاعة إصدار الجسم الأسود $(A < 1)$ حسب قانون كيرشوف (4.27)، يلزم بالتالي لزيادة استطاعة إصداره من أجل تواتر معين وفي اتجاه معين زيادة استطاعة الامتصاص من أجل هذين المتغيرين. يمكن بطبيعة الحال رفع درجة الحرارة التي تزيد قيمة E_N ولكن هذا يرفع من قيمة الطاقة المشعة كلها وليس من أجل ν و θ معينتين ويضعف المردود : عندما ترتفع درجة حرارة الحبابة الضوئية يرتفع إشعاعها تحت الأحمر ولا يتحسن تنويرها. لنلاحظ أخيراً أن قانون كيرشوف يعني ارتفاع استطاعتي الإصدار

أي أن الجسم جيد الإصدار هو والامتصاص معاً مادام الطرف الثاني ثابتاً لا يتوقف على ν و θ. لنضع ماءً ساخناً في وعاء فُضض جانبه الأيسر الخارجي وطُلي جانبه الأيمن بالسواد، فالأيسر سيء الامتصاص والأيمن جيد الامتصاص ينقل حرارة الماء نحو الخارج على خلاف الطرف الأيسر، الشكل.14.



الشكل.14

لذا تطلى المشعات الحرارية بمواد تمتص الأشعة فوق الحمراء والمبردات بغلاف معدني عاكس. سنرى حينما ندرس ميكانيك الكم في المجلد الرابع أن أطياف الذرات خاصة تحددها طبيعة الذرة وتعين تنقلات الذرة بين مختلف مستويات الطاقة التي تأخذها، يعني إصدار إشعاع ما انتقال الذرة من مستوى أعلى إلى مستوى أخفض وامتصاصه العودة من هذا المستوى الأخفض إلى المستوى الأعلى واحتمال هذين الانتقالين متساو تماماً. هذا هو التعبير المجهري عن قانون كيرشوف.

الفصل الرابع

عبور الأطوار

1- توازن الأطوار.. 161
2- المحاليل وأطوارها.. 180
3- التفاعل الكيميائي.. 192

الفصل الرابع: عبور الأطـوار

1. توازن الأطوار

1.1- شروط التوازن

تتجمع جزيئات المادة على أشكال مختلفة حسب قوة التفاعل بينها، حسب الطاقة الكامنة. فقد تكون هذه الطاقة معدومة وتقتصر طاقة الجسيمات على طاقتها الحركية وحدها وهذا هو حال الغاز الكامل، أو ضعيفة بما فيه الكفاية لتبقى الجزيئات متباعدة وتظهر المادة على شكل غاز حقيقي، أو قوية بحيث يستحيل انضغاط المادة وتظهر على شكل مائع. وقد تبلغ أخيراً حداً من القوة يصبح معه فصل الجزيئات عن بعضها صعباً وتظهر المادة على شكل صلب، على شكل بلورات مثلاً يأخذ تجمع الجزيئات فيها أشكالاً هندسية معينة وتقع الجزيئات على مسافات محددة بالنسبة لبعضها بعضاً. هذه هي الحالات الثلاث التي يمكن للمادة أن توجد فيها : يمكن للجزيئات $2H_2O$ أن تظهر على شكل بخار ماء أو ماء أو جليد. سننظر في البداية إلى مادة مكونة من نوع واحد من الجزيئات، إلى مادة صافية، موجودة في إحدى هذه الحالات بدون أن تمتزج مع الحالتين الباقيتين، أي إلى مادة موجودة في حالة متجانسة، فلا يمتزج الجليد بالماء على سبيل المثال. ونريد دراسة التوازن الترموديناميكي بين هذه الحالات الموجودة في تماس بينها.

تعريف 1 : نقول عن حالات المادة المتماسة والمتوازنة ترموديناميكياً إنها أطوار المادة. فالماء حسب هذا التعريف ليس طوراً إلا عندما يكون في توازن ترموديناميكي مع الجليد الملامس له الذي يشكل بدوره طوراً. رأينا في الفصل الثاني (القضية 2) أن شرط التوازن الترموديناميكي بين جسمين A و A' (بين طورين هنا) هو تساوي درجتي حرارتهما وتساوي ضغطيهما في السطح الفاصل بينهما – على سطح تماسهما.

$$T_1 = T_2 = T \qquad (1.1)$$

$$P_1 = P_2 = P$$

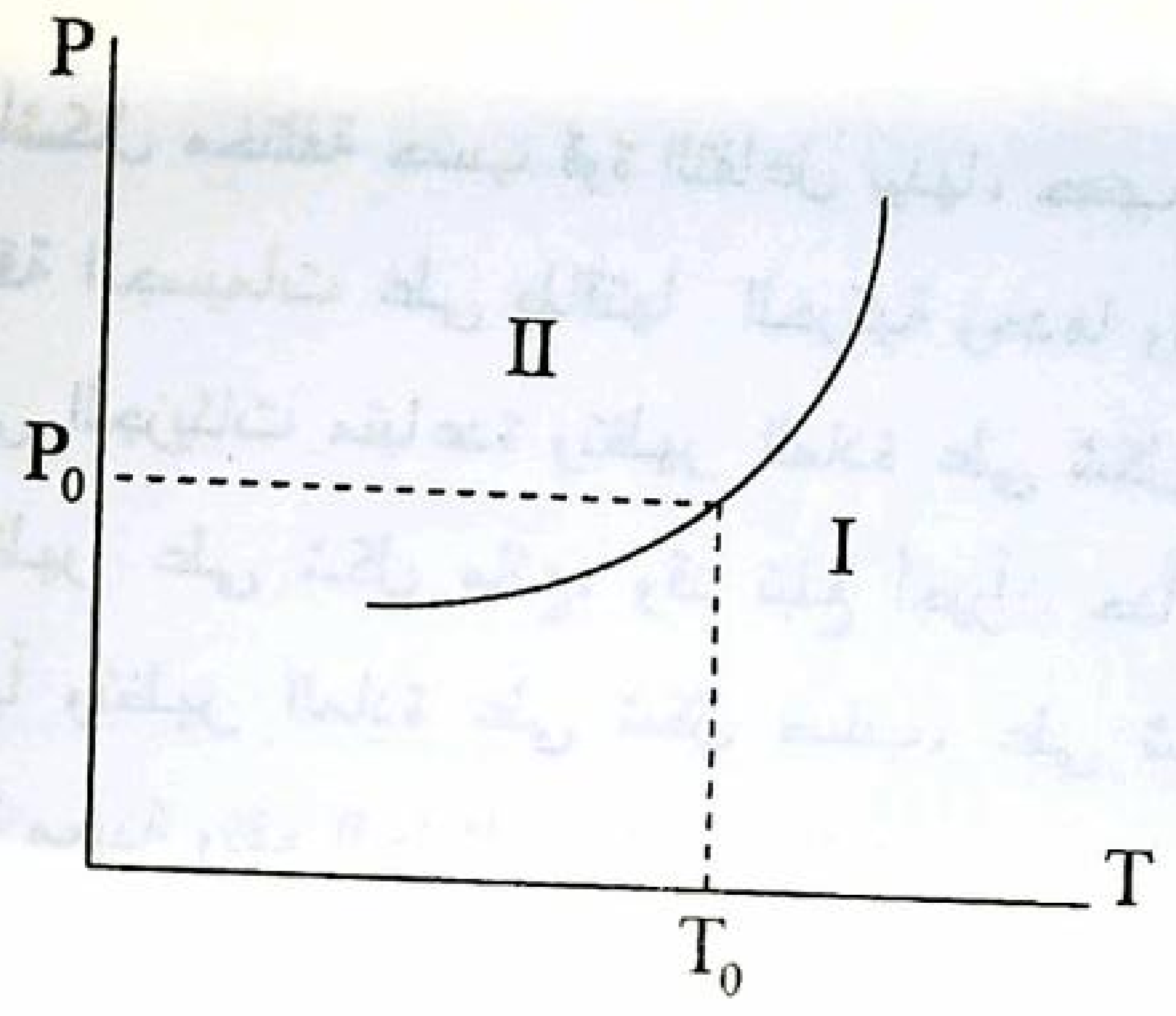
رأينا كذلك في ذات الفصل (القضية 5) أن التوازن يتطلب أيضاً تساوي الكمونين الكيميائيين للمادتين

$$\mu_1 = \mu_2 \qquad (1.2)$$

لكن الكمون الكيميائي هو الكمون الترموديناميكي $\phi(P, T)$ من أجل جسيم واحد ((3.28).2) وتعني (1.2) عندئذ أن

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) \qquad (1.3)$$

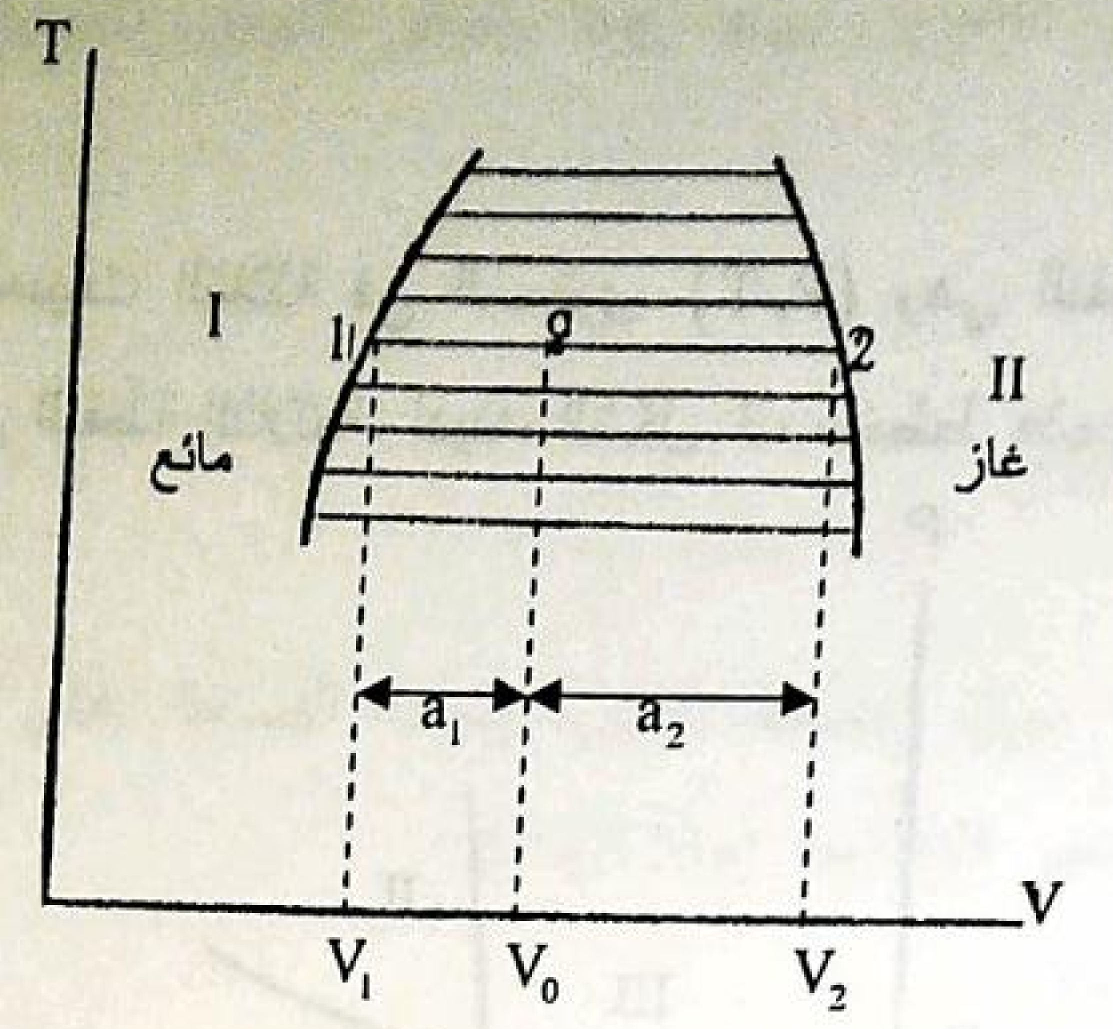
تعبر هذه العلاقة عن تقاطع السطحين في نظمة المحاور (μ, P, T) وبالتالي عن مسقط منحني التقاطع على المستوى (T, P). أو بتعبير آخر لم يعد المتغيران T و P مستقلين ولا تتماس الأطوار إلا من أجل T و P محددين بالعلاقة (1.3)؛ لا يقع التوازن بين طورين إلا على منحن تعينه الدالة بين T و P، الشكل.1،



الشكل.1

نسميه منحني توازن الأطوار. توجد المادة على يسار ويمين هذا المنحني في إحدى الحالتين المتجانستين I و II ويمثل المنحني عبور الطور Phase transition بينهما : تمثل النقطة T_0، P_0 وجودهما معاً، الماء وبخاره معاً في درجة الحرارة $T_0 = 373°K$ والضغط الجوي العادي مثلاً. لنلاحظ أنه يمكن للمادة، في التغير البطيء للحالة، أن تبقى متجانسة رغم بلوغها نقطة العبور التي يجب أن يتغير الطور فيها. هذا هو حال البخار تحت المبرد (Super Cooled) أو المائع فوق المسخن (المحمى) Superheated كما سنرى.

لا يتمثل توازن طورين ما بمنحن في المتغيرات الأخرى، (V, T) على سبيل المثال، ذلك أننا لا نتوفر على علاقة بين المتغيرين T و V على غرار العلاقة (1.3) بين T و P. يتمثل توازن طورين ما في هذا المستوى، من أجل كمية معينة من المادة، بحيز كامل منه، الشكل.2. فالنقطة a مثلاً تمثل توازناً بين طورين I و II في درجة الحرارة T_0



الشكل.2

يمثل الطور I الحجم V_1 من الحجم الكلي V_0 والطور II الحجم V_2 منه : إن حجم كمية من المادة في الحالة الغازية في درجة حرارة معينة أكبر من حجمها في الحالة المائعة. وهكذا يتمثل توازن الطورين في درجة حرارة معينة بمستقيم موازٍ لمحور الفواصل V يحده على اليمين واليسار منحنيا الحالة المتجانسة 2، 1. ليكن V محور الحجوم النوعية (حجم واحدة الكتلة) ولتكن M كمية المادة الكلية، m_1 و m_2 كتلتي الطورين في النقطة a ؛ $M = m_1 + m_2$. لدينا

$$m_1V_1 + m_2V_2 = (m_1 + m_2)V_0$$

أو

$$m_2(V_2 - V_0) = m_1(V_0 - V_1)$$

الذي يعطينا قانون الرافعة

$$m_2a_2 = m_1a_1$$

هذا في حال توازن طورين من أطوار الحالة الثلاثة. أما من أجل توازن الأطوار الثلاثة فنكتب العلاقات (1.1,2,3) على الشكل

$$P_1 = P_2 = P_3 = P$$

$$T_1 = T_2 = T_3 = T$$

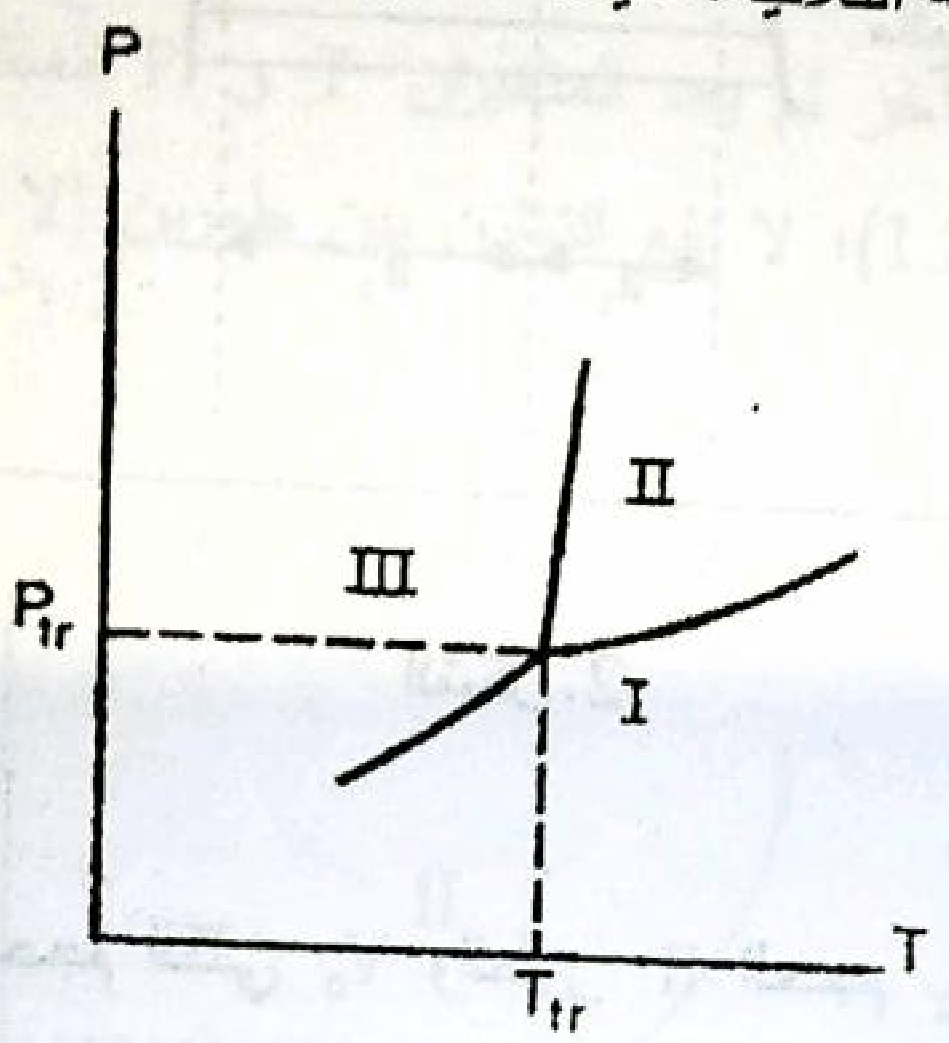
$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \quad (1.4)$$

$$\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T) = \mu_3(P,T)$$

تحدد هذه العلاقات زوجاً زوجاً منحنيات توازن طورين في المستوى (P, T) : غاز-مائع ونسمي العبور بينهما تمييعاً والعكس تبخيراً ومائع-صلب والعبور بينهما تجميداً والعكس انصهاراً وأخيراً صلب-غاز ونسمي العبور من الأول إلى الثاني تصعداً Sublimation ويطلق على العبور العكسي تكثيفاً Condensation (يطلق هذا الاسم كذلك على العبور من الطور الغازي إلى الطور المائع).

تعريف 2 :

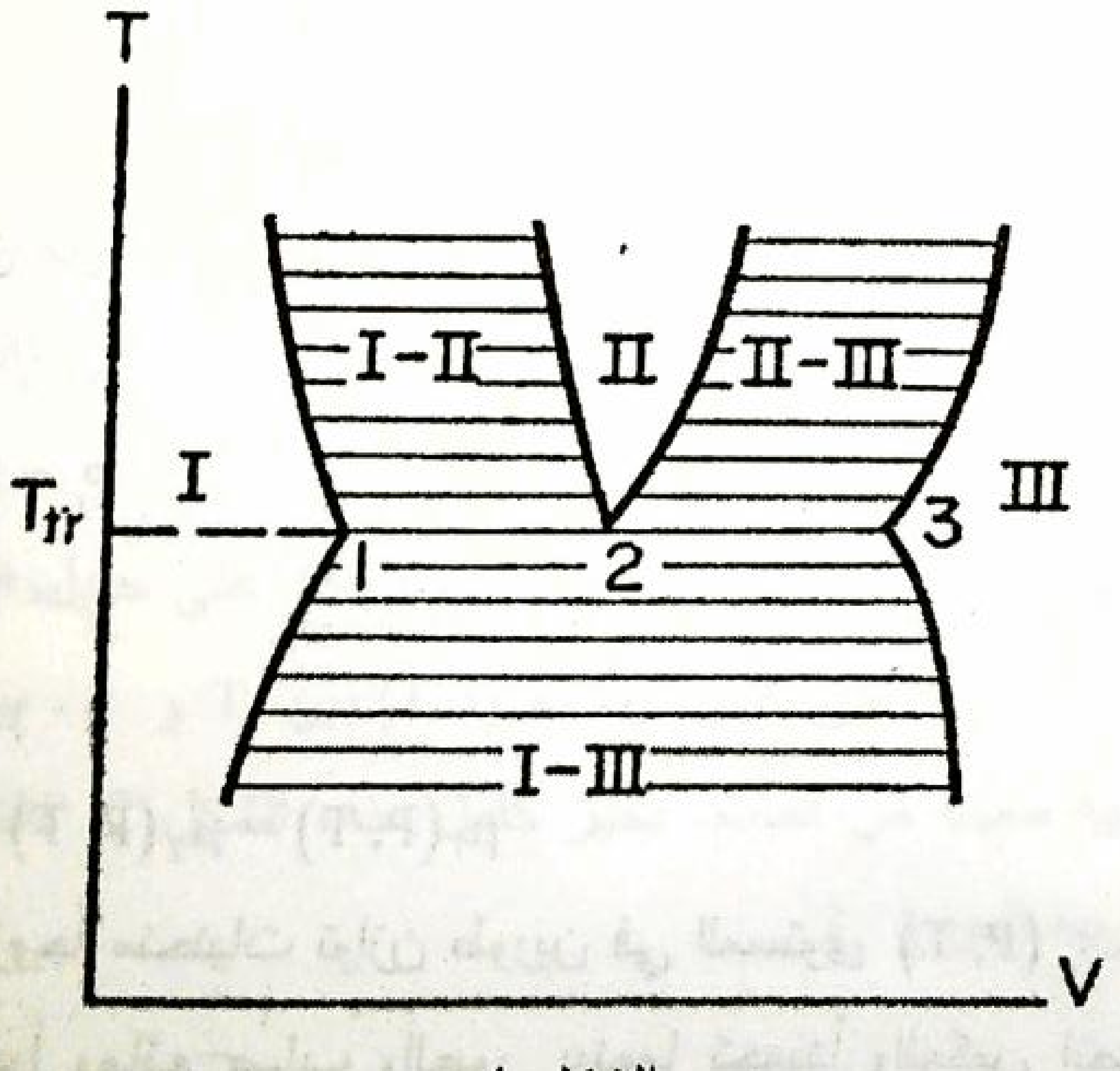
نسمي نقطة تقاطع هذه المنحنيات الثلاثة في المستوى (P, T) وهي النقطة الوحيدة التي تتواجد فيها الأطوار الثلاثة في حالة توازن النقطة الثلاثية. لدينا، الشكل.3، مخطط هذه المنحنيات ونقطة تقاطعها



الشكل.3

من الواضح أن توازن أكثر من ثلاثة أطوار لمادة معينة مستحيل : تعين الأزواج 1.2؛ 1.3؛ 2.3 نقطة ثلاثية والأزواج 2.3؛ 2.4؛ 3.4 نقطة ثلاثية أخرى.

نمثل الأطوار الثلاثة في المستوى (T, V) كما فعلنا من أجل طورين فيتمثل التوازن بين كل طورين بحيز من المستوي وتتمثل المنطقة التي تتواجد فيها الأطوار الثلاثة بالمستقيم الذي تعينه درجة حرارة النقطة الثلاثية، الشكل.4.



الشكل.4

تمثل المناطق المخططة توازن الطورين زوجاً زوجاً وتتعين الحجوم النوعية لمختلف الأطوار المتواجدة معاً بفواصل النقاط1، 2، 3.

2.1- الحرارة اللاطية Latent

يقع عبور الطور في درجة حرارة وضغط ثابتين، وثبات الضغط يعني أن كمية الحرارة الناتجة عن السيرورة تفاضل تام يساوي تغير الأنتالبية (2(3.5).2) :

$$dQ = TdS = dH \qquad (1.5)$$

ونكتب من أجل جزيء واحد، والأفضل من أجل مول واحد لأن S و H جمعيان

$$dq = dh$$

$$q = \int_1^2 dh = h_2 - h_1 \qquad (1.6)$$

حيث h_1 و h_2 هما أنتالبيتا الطورين.

تعريف 3 :

نسمي كمية الحرارة المرافقة للعبور من طور إلى آخر حرارة العبور اللاطية.

ولما كان العبور يتم بدرجة حرارة معينة فإننا نكتب الحرارة اللاطية من أجل جزيء واحد على الشكل

$$dq = Tds$$

حيث s أنتروبية الجزيء ولدينا كما في (1.6)

$$q = T(s_2 - s_1) \qquad (1.7)$$

وهي علاقة نحصل عليها أيضاً بكتابة الكمون الكيميائي ((3.28).2)

$$\mu = \phi(T, P) = \varepsilon - Ts + PV = h - Ts \qquad (1.8)$$

حيث ε، s، V هي المقادير المقابلة لجزيء واحد، ولدينا من تساوي $\mu_1 = \mu_2$

$$0 = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - T(s_2 - s_1) + P(V_2 - V_1) = h_2 - h_1 - T(s_2 - s_1)$$

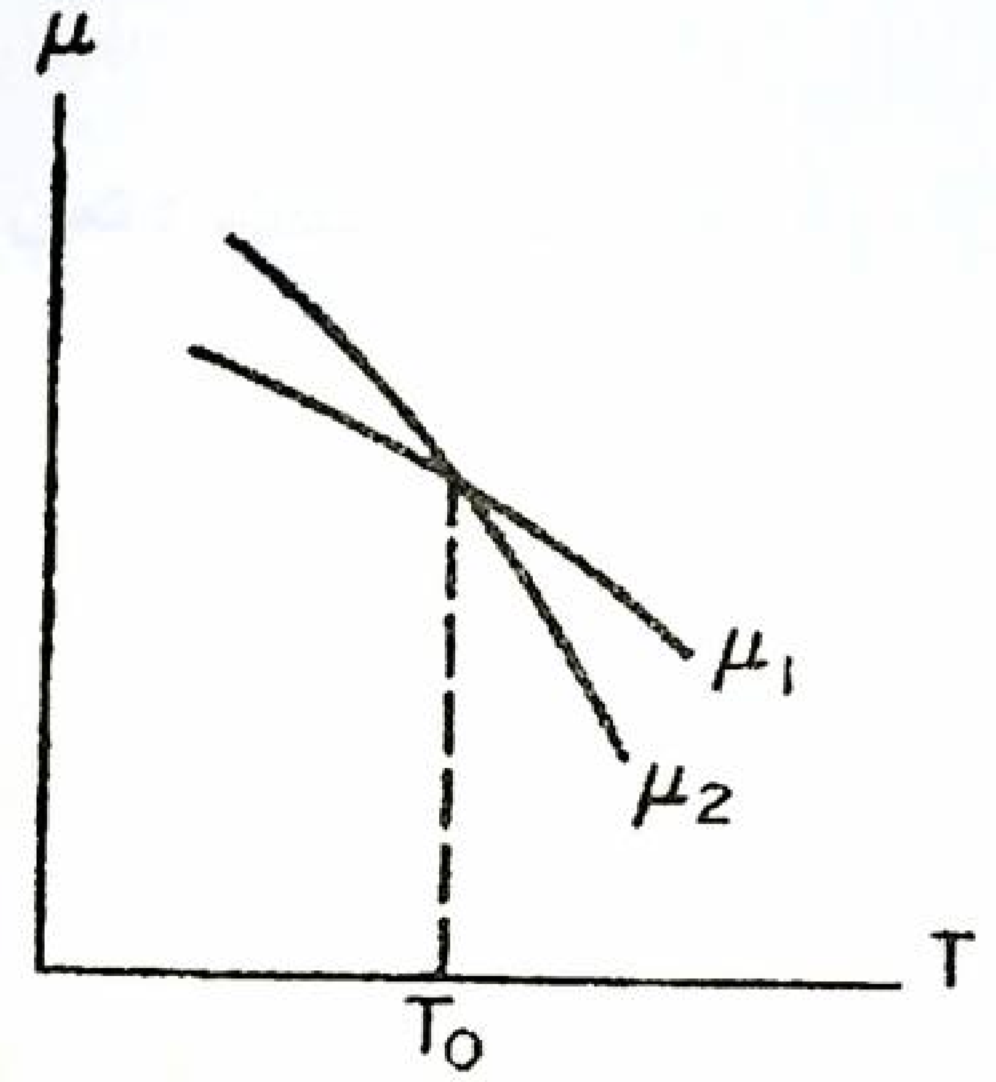
ونحصل من جديد على (1.6) و (1.7) من أجل الجزيء (وكذا من أجل المول بضرب طرفي (1.7) بعدد آفوغادرو).

إن أنتروبية المائع أكبر من أنتروبية الصلب (درجات حرية المائع أكبر بكثير من درجات حرية التنظيم البلوري، عشوائية المائع أكبر من عشوائية الصلب)[1] وهكذا فإن $q > 0$ عند العبور من الحالة الصلبة إلى

[1] هذه هي الحالة العامة إلا أن عشوائية الهليوم الصلب ^3He أكبر من عشوائيته كمائع لأن توزع اتجاهات السبينات النووية عشوائي في الحالة الصلبة بينما يأخذ اتجاهين متعاكسين فقط في الحالة المائعة (تواز مضاد) كما سنرى في المجلد الخامس.

الحالة المائعة وكذا الأمر عند العبور من الحالة المائعة إلى الغازية وتمتص المادة حرارة كي يتم الانتقال و $q < 0$ في حالتي الانتقال العكسي وتصدر المادة حرارة عندما تنتقل من الحالة الغازية إلى المائعة إلى الصلبة.

لننظر الآن إلى تغيرات الكمون الكيميائي μ بدليل درجة الحرارة (التي يقابلها ضغط معين)، يتقاطع منحنيا حالة المادة في المستوى (μ, T) في نقطة هي نقطة العبور : نقطة توازن الحالتين 1 و 2، الشكل.5، وتقابل كل درجات الحرارة الأخرى وجود المادة في إحدى الحالتين المتجانستين 1 أو 2. إن μ_1 في الشكل الذي رسمناه أصغر من μ_2 على يسار درجة حرارة التوازن T_0 حيث يوجد الطوران. وهكذا فإن الحالة المتجانسة المستقرة هي الحالة 1 لأنها تقابل الحد الأدنى للكمون الترموديناميكي ϕ والحالة المستقرة على يمين نقطة التقاطع هي الحالة 2 لأن $\mu_2 < \mu_1$ من أجل $T > T_0$. يرينا الشكل من جهة ثانية أن $\frac{\partial \mu_2}{\partial T} > \frac{\partial \mu_1}{\partial T}$ في نقطة التقاطع. μ_2 أكثر انحداراً من μ_1 ولكن $\frac{\partial \mu}{\partial T} = -s$ حسب (1.8) أي أن $-s_1 > -s_2$ أو $s_2 > s_1$ والحرارة اللاطية (1.7) موجبة وتمتص المادة حرارة في عبورها من الحالة 1 إلى الحالة 2.



الشكل.5

لنتصور الحالة 1 حالة مائعة والحالة 2 غازية وهما حالتان متجانستان مستقرتان على يسار ويمين المستقيم μ_0T_0، الأولى على المنحني μ_1 والأخرى على المنحني μ_2. إلا أنه ما من شيء يمنع المائع من البقاء على المنحني μ_1 في القسم الواقع على يمين T_0 : إنه المائع فوق المسخن (ضغطه أعلى من الضغط المقابل لـ T_0). وكذا الأمر بالنسبة للغاز الواقع على μ_2 على يسار النقطة T_0 : إنه الغاز تحت المبرد (ضغطه أخفض من الضغط في النقطة T_0) لكن هاتين الحالتين هما حالتان غير مستقرتين.

3.1- صيغة كلابيرون – كلاوزيوس Claperon – Clausius

لنأخذ مشتق العلاقة (1.3) بالنسبة لدرجة الحرارة على ألا ننسى أن الضغط لم يعد متغيراً مستقلاً؛ لدينا

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial P}\frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial P}\frac{dP}{dT}$$

لكن $= -s$ $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P$ و $= v$ $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T$ حيث v حجم الجزيء (أو حجم المول) كما سبق حسب (1.8) ومنه

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} \quad (1.9)$$

وبالنظر إلى قيمة الحرارة اللاطية (1.7)، فإن

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)} \quad (1.10)$$

وهي صيغة كلابيرون–كلاوزيوس التي تحدد تغير ضغط الأطوار المتوازنة زوجاً زوجاً بتغير درجة الحرارة. إنها صيغة مماس منحني توازن الطور في المستوي (T, P) ومماس الدالة العكسية هو

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_2 - v_1)}{q} \quad (1.11)$$

الذي يعطي تغير درجة الحرارة بتغير الضغط عند عبور الطور. لنأخذ مثلاً حالة العبور من المائع إلى الغاز (التبخر أو الغليان)[2] إن حجم الجزيء في الحالة الغازية أكبر من حجمه في الحالة المائعة (كثافة الغاز أصغر من كثافة المائع) $v_2 > v_1$ و $q > 0$ كما رأينا أي أن $\frac{dT}{dP} > 0$ وهكذا ترتفع درجة الحرارة بارتفاع الضغط. وكذلك الحال في أغلب الأحيان في حالة العبور من الحالة الصلبة إلى المائعة (التميع أو الانصهار) فإن $v_2 > v_1$ و $q > 0$ و $\frac{dT}{dP} > 0$. يشذ الجليد الذي ينقص حجمه عندما يتميع عن هذه القاعدة و $\frac{dT}{dP} < 0$ وهكذا فإن منحني التوازن بين الصلب والمائع الذي رسمناه في الشكل.3 لا ينطبق على هذه الحالة الشاذة وأمثالها.

لنطبق الصيغة (1.10) على حالة الغاز الكامل؛ إن الحجم v_2 أكبر بكثير من حجم المائع v_1 ومن جهة أخرى فإن $v_1 << v_2$ $Pv_2 = T$ (من أجل جزيء واحد) وهكذا فإن

$$\frac{dP}{dT} = \frac{qP}{T^2}$$

[2] عندما يقع التوازن بين المائع والغاز، المائع وبخاره نقول عن هذا البخار إنه مشبع.

أي

$$\frac{dLnP}{dT} = \frac{q}{T^2} \quad ; \quad LnP = q\int T^{-2}dt = -\frac{q}{T}$$

$$P = P_0 e^{-\frac{q}{T}} \qquad (1.12)$$

حيث P_0 مقدار ثابت، وهكذا فإن ضغط البخار المشبع يتناقص بسرعة كبيرة عند ارتفاع درجة الحرارة. ولنقل بشكل أدق في مجالات درجة الحرارة التي يمكن النظر فيها إلى الحرارة اللاطية q كثابتة. نكتب (1.12) من أجل مول على الشكل $P = P_0 e^{-\frac{q}{N_a T}}$ التي تكتب عادة عندما نقيس الحرارة بالدرجات $P = P_0 e^{-\frac{q}{N_a kT}}$ ؛ $N_a k = R$.

لنتوقف قليلاً الآن لاستخلاص بعض النتائج من الصيغة (1.10) ولنأخذ مثلاً حالة مائع متوازن مع بخاره المشبع، عندما نرفع الضغط قليلاً فإن درجة حرارة الغليان ترتفع معه $\frac{dP}{dT} > 0$، ولكن هذا يعني أن جزءاً من الغاز قد تحول إلى مائع مما يؤدي بدوره إلى انخفاض الضغط : كما لو أن المادة تحاول معارضة ما فعلناه عندما رفعنا الضغط وأبعدنا الجسم عن حالة التوازن. إنه يعود تلقائياً إلى حالة التوازن. هذا هو محتوى مبدأ في الترموديناميك، يعرف باسم مبدأ لوشاتوليه Le Chatelier، ينص على ما يلي :

"إن كل عمل خارجي يزيح النظمة عن توازنها يؤدي إلى إحداث سيرورات تلقائية فيها تحد مفعول العمل الخارجي وتعيدها إلى حالة التوازن".

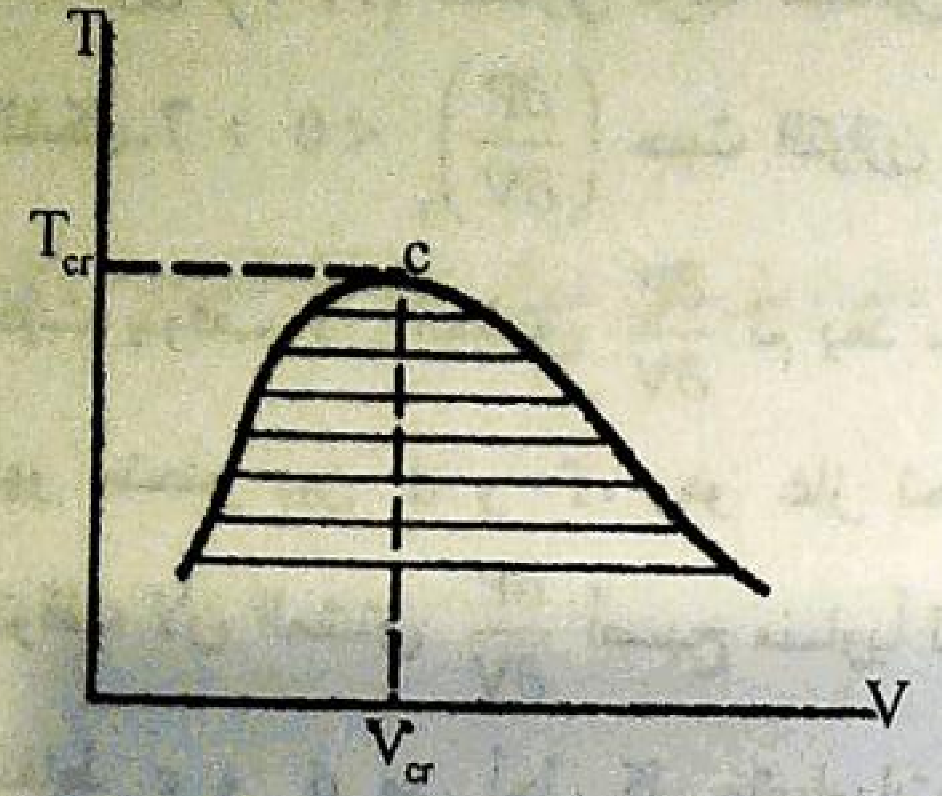
إن كل المتراجحات التي حصلنا عليها بالبرهان هي تعبير عن هذا المبدأ فعندما نكتب مثلاً أن $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$ في ((2.(4.19)) من أجل نظمة ما A يحفظ المحم 'A درجة حرارتها ثابتة فهي تعني أن تغييرنا للحجم (في درجة حرارة ثابتة) بإنقاصه مثلاً لإخراجه عن وضع التوازن يؤدي إلى زيادة الضغط الذي يرفع بدوره درجة الحرارة وتنتقل الحرارة من النظمة A إلى المحم 'A ويعود التوازن برجوع الحجم إلى وضعه في حالة التوازن. وكذلك الأمر في المتراجحة $c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V > 0$: عندما نرفع درجة الحرارة رفعاً طفيفاً ترتفع طاقة النظمة A (طاقتها الداخلية الوسطية) مما يجعل النظمة تعطي كمية من الحرارة للمحم 'A وتعود طاقة A إلى حالة التوازن.

يكافئ مبدأ لوشاتوليه الفرضية الثانية التي وضعناها في الميكانيك الإحصائي.

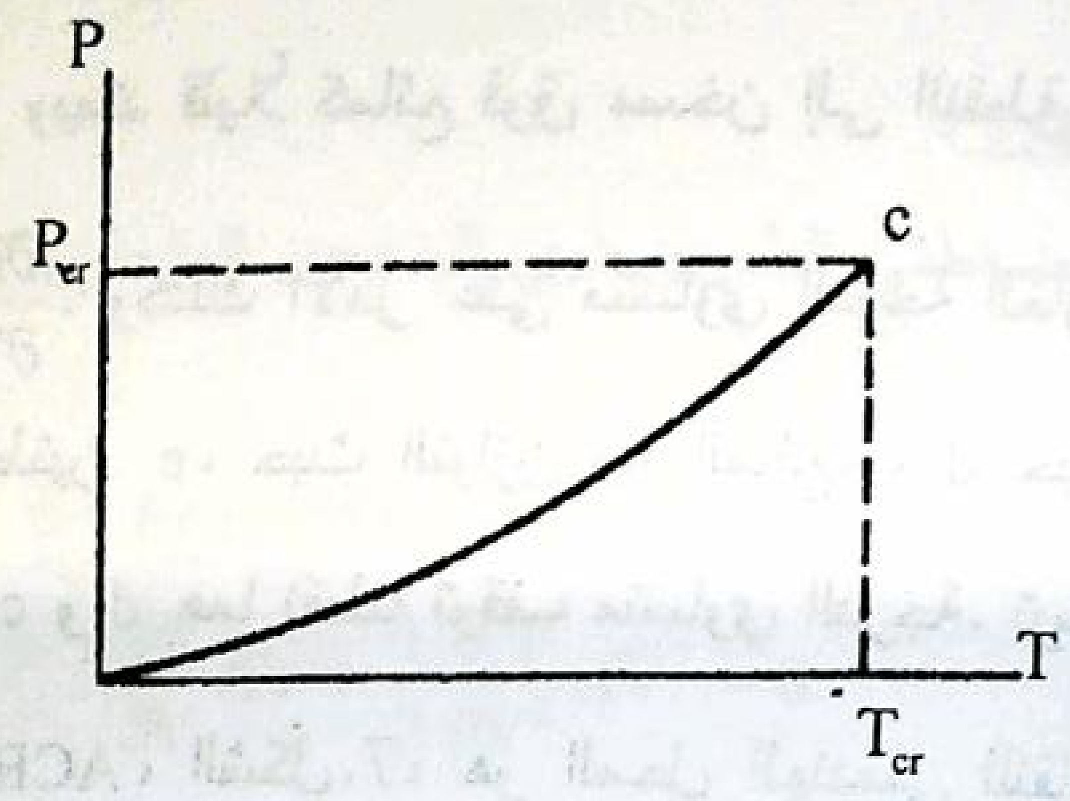
4.1- النقطة الحرجة

يمكن أن يتوقف منحني التوازن بين طورين في نقطة ما، c، نسميها النقطة الحرجة ونسمي درجة الحرارة والضغط المقابلين لها درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج، ونرمز لهما بـ T_{cr} و P_{cr}. لا يوجد في

درجات الحرارة والضغط الأعلى منهما طوران متميزان لجسم متجانس : تختفي في النقطة الحرجة كل الاختلافات بين الطورين المذكورين؛ نرمز لهذه النقطة بـ c، يأخذ الشكلان 1 و 2 في المستويين (P, T) و (V, T) الشكلين 6a، 6b



الشكل.6b



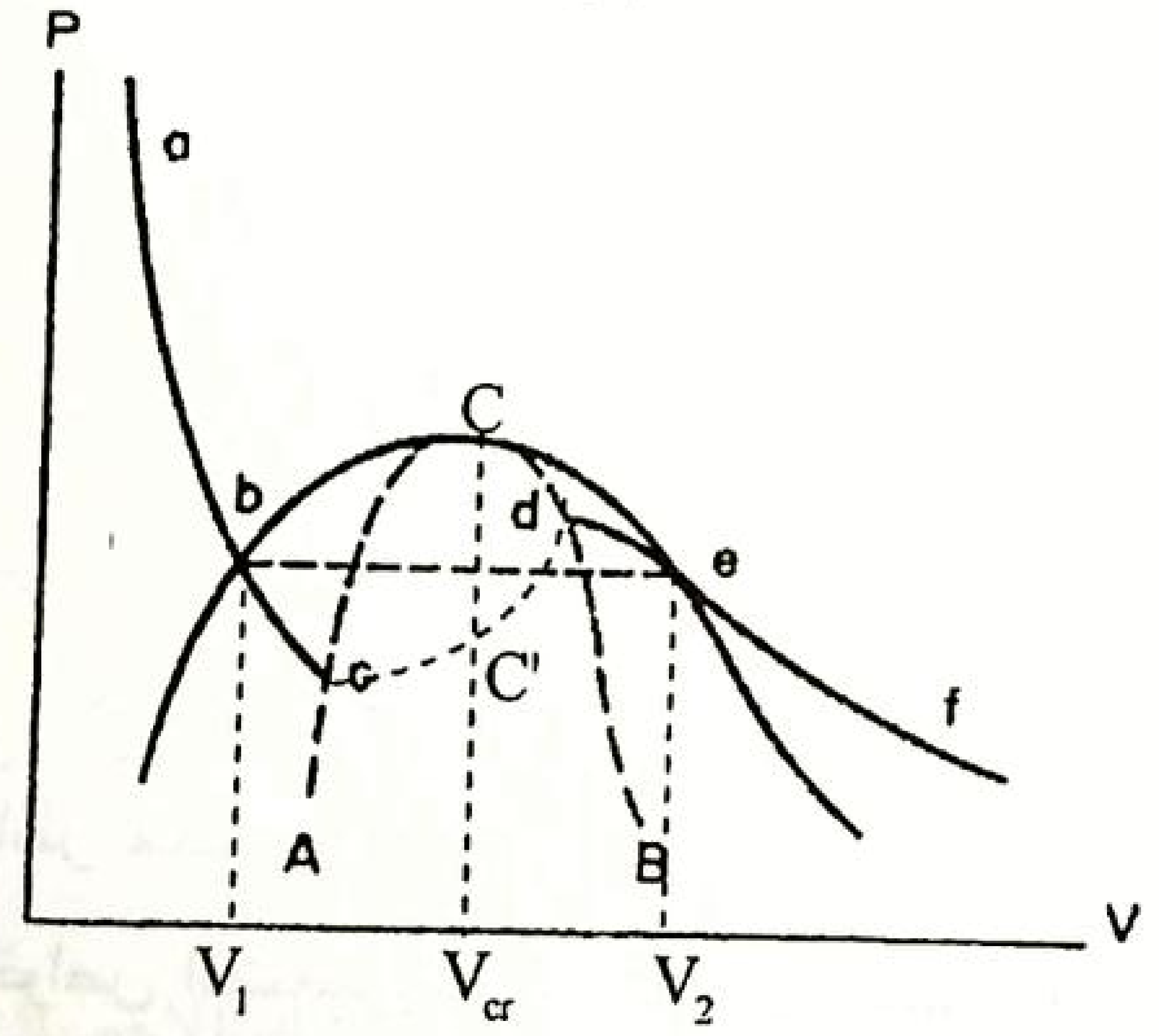
الشكل.6a

نرى من الشكل 6b أن الحجمين النوعيين للطورين المتوازنين 1 و 2 يقتربان شيئاً فشيئاً من بعضهما إلى أن يتطابقا في النقطة c ذات الحجم V_{cr} ودرجة الحرارة T_{cr}. يمكن رسم مخطط مماثل في المستوي (P, V) له نفس مظهر الشكل.6b.

ينتقل الجسم في المنطقة الواقعة خارج إحداثيات النقطة c من حالة إلى أخرى بشكل متصل ولكنه لا يخضع إلى أي تغير طور : لا يوجد خط توازن بين طورين يميز الحالة الأولى عن الحالة الثانية ويرسم الانتقال منحنياً يتجنب النقطة c ولا يقطع منحني توازن الطورين في أي من نقاطه (الشكل.6a)، يصبح والحال هذه التمييز بين الحالتين I و II مسألة توافقية. هذا هو حال الانتقال من المائع إلى الغاز اللذين نسميهما معاً سوائل لأن الاختلاف بينهما منذ البداية اختلاف كمي : تفاعل يكبر أو يصغر ومعه الضغط وكثافة الجسيمات. لكن الأمر يختلف في الانتقال من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة حيث يوجد اختلاف نوعي هام بين الحالتين. تنتظم الجسيمات في الحالة الصلبة على شكل بلورات تتميز بأشكالها الهندسية، بخواص تناظر معينة بينما لا يعني مفهوم التناظر الهندسي شيئاً في الحالة السائلة. وخواص التناظر هذه، خلافاً لخواص الضغط والحجم مثلاً التي تتغير شيئاً فشيئاً وتنقل الجسم من الحالة المائعة إلى الحالة الغازية، هي أحد أمرين : موجودة أو غير موجودة وتغيرها يعني انقطاعاً فجائياً في الحالة ولذلك فلا توجد نقطة حرجة على منحني توازن الطور الصلب مع الطورين الآخرين. وهكذا فإما أن يمتد هذا المنحني إلى اللانهاية أو أن يتقاطع مع المنحنيين الآخرين في النقطة الثلاثية.

لنحدد الآن الخطوط العريضة لخواص المادة في جوار النقطة الحرجة في المستوى (P, V) كما في الشكل.2 بإيصال منحنيي الحالتين المتجانستين، المائع والغاز إلى نقطة تلاقيهما في النقطة الحرجة مذكرين أن الخطوط المستقيمة الموازية لمحور الحجوم تمثل توازن الطورين المائع والغازي الممثلين بـ I

و II، ومذكرين كذلك أن نقاط عبور الطور لا تشكل أي شذوذ رياضي للمقادير الترموديناميكية، أي انقطاع في قيمها خاصة وأننا رأينا أنه يمكن للمائع أن يبقى مائعاً وللغاز أن يبقى غازاً فيما وراء نقطة العبور على شكل مائع فوق مسخن أو غاز تحت مبرد وهما حالتان غير مستقرتين كما قلنا. لنمثل إذاً في المستوى (P, V) متساوي درجة مبتدئين بنقطة ما a من المائع؛ ينحدر متساوي الدرجة إلى النقطة b، الشكل.7 : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$ حيث التوازن بين المائع والغاز ويمتد قليلاً كمائع فوق مسخن إلى النقطة c حيث يتوقف لأن المشتق $\frac{\partial P}{\partial V}$ لم يعد سالباً وإنما $\frac{\partial P}{\partial V} = 0$. وكذلك الأمر على متساوي الدرجة الغازي فهو منحدر بين f و d، وهو غاز تحت مبرد بين النقطتين e، حيث التوازن مع المائع، و d حيث يتوقف لأن المشتق $\frac{\partial P}{\partial V}$ أصبح مساوياً للصفر والنقطتان c و d هما نقطتا توقف متساوي الدرجة. ترسم النقاط c و d من أجل كل متساويات الدرجة منحنياً ACB، الشكل.7، هو المحل الهندسي للنقاط $\frac{\partial P}{\partial V} = 0$، النقاط التي لا تتحقق فيها المتراجحات الترموديناميكية ويحد بالتالي الحيز الذي لا يمكن للمادة أن تبقى متجانسة فيه. تنطبق النقطة c للمائع فوق المسخن على النقطة d للغاز تحت المبرد في النقطة C على متساوي الدرجة T_{cr} حيث ينعدم الاختلاف بين الطورين. ترينا هذه المحاكمة أن $\frac{\partial P}{\partial V} = 0$ في النقطة C، نقطة تطابق النقطتين c و d (الأولى حد أدنى لـ P(V) و $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$ بينما الثانية حد أعلى و $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$ وتلاقيهما يعني $\frac{\partial P}{\partial V} = 0$).



الشكل.7

نريد البرهان على هذه النتيجة ترموديناميكياً في :

<u>قضية 1 :</u>

إن المشتقين الأول والثاني لـ P(V) يساويان الصفر في النقطة الحرجة

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \qquad (1.13)$$

والمشتق الثالث سالب

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0 \qquad (1.14)$$

وهكذا فالنقطة C نقطة انعطاف لمتساوي الدرجة المار فيها.

البرهان :

إن ضغطتي الطورين ذوي الحجمين المتجاورين V و $V+\Delta V$ متساويان في جوار النقطة الحرجة، أي أن

$$0 = P(V+\Delta V, T) - P(V, T)$$

$$\frac{\partial P}{\partial V}\Delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\Delta V^2 = 0$$

أو بالتقسيم على ΔV

$$\frac{\partial P}{\partial V} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\Delta V = 0$$

وتقتصر المساواة من أجل $\Delta V \to 0$ على

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0$$

نبرهن الشق الثاني من (1.13) والمتراجحة انطلاقاً من القضية 3 في الفصل الثاني : $d\phi > 0$ في حالة التوازن الترموديناميكي، ثابت $= T$

$$\delta(E - TS + PV) > 0$$

إن $E - TS = F$ وهي تابعة لـ V وحده عندما تكون درجة الحرارة ثابتة ونكتب العلاقة السابقة في هذه الحالة :

$$\delta F + P\delta V > 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial V}\delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\delta V^2 + \frac{1}{3!}\frac{\partial^3 F}{\partial V^3}\delta V^3 + \frac{1}{4}\frac{\partial^4 F}{\partial V^4}\delta V^4 + P\delta V > 0$$

لكن $\frac{\partial F}{\partial V} = (-P)_T$ ؛ $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$، الخ. يعدم الحد الأول والأخير بعضهما والحد الثاني معدوم نظراً للشق الأول من (1.13) ويبقى :

$$\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T \delta V^3 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T \delta V^4 < 0$$

ويجب لكي تتحقق هذه المتراجحة أياً كانت قيمة $\delta V \gtrless 0$ أن يكون

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

وهو المطلوب.

والمشتق الثالث سالب

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0 \qquad (1.14)$$

وهكذا فالنقطة C نقطة انعطاف لمتساوي الدرجة المار فيها.

<u>البرهان</u> :

إن ضغطتي الطورين ذوي الحجمين المتجاورين V و $V + \Delta V$ متساويان في جوار النقطة الحرجة، أي أن

$$0 = P(V + \Delta V, T) - P(V, T)$$

$$\frac{\partial P}{\partial V}\Delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\Delta V^2 = 0$$

أو بالتقسيم على ΔV

$$\frac{\partial P}{\partial V} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\Delta V = 0$$

وتقتصر المساواة من أجل $\Delta V \to 0$ على

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0$$

نبرهن الشق الثاني من (1.13) والمتراجحة انطلاقاً من القضية 3 في الفصل الثاني : $d\phi > 0$ في حالة التوازن الترموديناميكي، ثابت $= T$

$$\delta(E - TS + PV) > 0$$

إن $E - TS = F$ وهي تابعة لـ V وحده عندما تكون درجة الحرارة ثابتة ونكتب العلاقة السابقة في هذه الحالة :

$$\delta F + P\delta V > 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial V}\delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\delta V^2 + \frac{1}{3!}\frac{\partial^3 F}{\partial V^3}\delta V^3 + \frac{1}{4}\frac{\partial^4 F}{\partial V^4}\delta V^4 + P\delta V > 0$$

لكن $\frac{\partial F}{\partial V} = (-P)_T$ ؛ $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$، الخ. يعدم الحد الأول والأخير بعضهما والحد الثاني معدوم نظراً للشق الأول من (1.13) ويبقى :

$$\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T \delta V^3 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T \delta V^4 < 0$$

ويجب لكي تتحقق هذه المتراجحة أياً كانت قيمة $\delta V \gtrless 0$ أن يكون

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0$$

وهو المطلوب.

يبرهن اعتماداً على هذه القضية أنه من الممكن كتابة معادلة المماس في جوار درجة الحرارة الحرجة والحجم الحرج، بأخذ

$$T - T_{cr} = t \quad \text{و} \quad V - V_{cr} = v$$

على الشكل

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = t + \beta v^2 \qquad (1.15)$$

وبالتالي، الضغط في هذا الجوار

$$P = -\alpha t v - \beta \frac{v^3}{3} + f(t) \qquad (1.16)$$

لنحسب الآن حجم المائع V_1 والغاز V_2 في حالة التوازن المقابلة للنقطتين b و e في الشكل.7. إن $\mu_b = \mu_e$ وبالتالي فإن تغير الكمون الترموديناميكي على متساوي الدرجة بين هاتين النقطتين (bcde) يساوي الصفر

$$\int_1^2 d\mu = \int_b^e d\mu = 0$$

وبما أن

$$d\mu = d\phi = d(E - TS + PV)$$

من جهة، و

$$TdS = dE + PdV$$

حسب العلاقة الأساسية في الترموديناميك ((2.(1.11)) من جهة أخرى، فإن $d\mu$ عند ثبات T تساوي VdP. نأخذ V_{cr} مبدأ لقياس الحجوم و $V = V_{cr} + v$ ويصبح التكامل السابق

$$\int_1^2 VdP = 0 = \int_1^2 vdP + \int_1^2 V_{cr}dP = \int_1^2 vdP + V_{cr}(P_2 - P_1) \qquad (1.17)$$

وبما أن $P_2 = P_1$ فالتكامل هو الحد الأول في الطرف الثاني وحده ونكتبه بدليل تغير الحجم

$$0 = \int_1^2 vdP = \int_1^2 v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_t dv$$

حيث t هي الفرق بين T و T_{cr} كما أعلاه. إن $\frac{\partial P}{\partial v}$ معرفة بـ (1.15) والمقدار المكامل دالة فردية بـ v : يقطع الموازي لمحور الضغط الهابط من C : $CC'V_{cr}$ متساوي الدرجة في نقطة تقسمه إلى سطحين متساويين 'bcC و C'de. ولدينا بطبيعة الحال من التكامل مباشرة أو من الشكل.7

$$v_1 = V_{cr} - V_1 = -v_2 = -(V_2 - V_{cr})$$

وبوضع هذه العلاقة في (1.16) نجد نظراً لأن $P_1 = P_2$

$$-\alpha t v_1 - \frac{1}{3}\beta v_1^3 + f(t) = \alpha t v_1 + \frac{1}{3}\beta v_1^3 + f(t)$$

ومنه

$$-2\alpha t v_1 = \frac{2}{3}\beta v_1^3$$

و

$$v_1 = -v_2 = -\sqrt{\frac{3\alpha t}{\beta}} \qquad (1.17)'$$

يتناهى هذان المقدران إلى الصفر عندما تتناهى درجة الحرارة إلى درجة الحرارة الحرجة $(t = 0)$ و $V_1 = V_2 = V_{cr}$. أما الحرارة اللاطية (1.7) فتأخذ في جوار النقطة الحرجة الشكل

$$q = T(s_2 - s_1) \simeq T_{cr}\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_t (v_2 - v_1) \qquad (1.18)$$

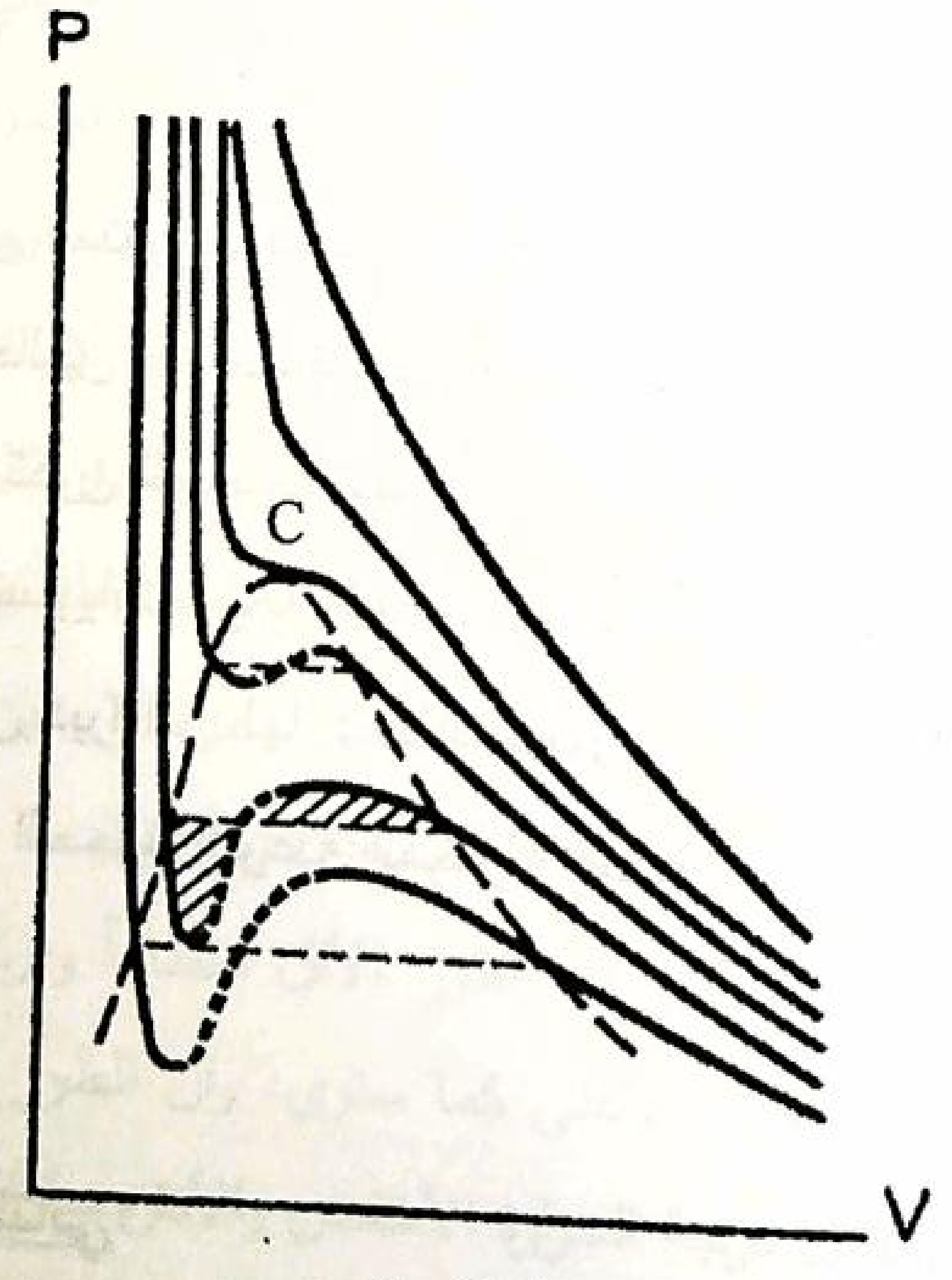
وهي متناسبة مع $\sqrt{t}$ نظراً لـ '(1.17).

5.1– قانون الحالات المتقابلة Corresponding States

لنكتب معادلة الغاز الحقيقي، معادلة فان ديرفالس ((3.21).3) على الشكل

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \qquad (1.19)$$

يتفق الشكل العام لمتساويات الدرجة مع خواص العبور بين المائع والغاز التي درسناها وتتمثل كما في الشكل.7 بمنحنيات، الشكل.8.



الشكل.8

وتمثل قطع المستقيمات الموازية لمحور الحجوم كما في الشكل.7 العبور المتوازن بين المائع والغاز ويعني التكامل $\int_1^2 PdV$ المأخوذ على متساوي درجة تساوي السطحين المخططين في الشكل.8. نحصل باشتقاق (1.19) مرتين بالنسبة لـ V ومساواة النتيجة بصفر في النقطة الحرجة على

$$-\frac{NT}{(V-Nb)^2}+\frac{2N^2a}{V^3}=0 \qquad (1.19)'$$

$$\frac{2NT}{(V-Nb)^3}-\frac{6N^2a}{V^4}=0 \qquad (1.19)''$$

تعين المعادلات الثلاث (1.19) قيم النقطة الحرجة T_{cr} ، V_{cr} ، P_{cr} . نحصل على سبيل المثال بحذف NT في المعادلتين الأخيرتين على قيمة V_{cr} ، نضعها في '(1.19) فنحصل على قيمة T_{cr} وبوضع هاتين القيمتين في (1.19) نحصل على P_{cr} :

$$V_{cr}=3Nb \quad ; \quad T_{cr}=\frac{8}{27}\frac{a}{b} \quad ; \quad P_{cr}=\frac{1}{27}\frac{a}{b^2} \qquad (1.20)$$

يمكننا كتابة معادلة فان ديرفالس بدليل هذه القيم الثابتة بأن نعرف المتغيرات المختزلة : $T'=\frac{T}{T_{cr}}$ ، $P'=\frac{P}{P_{cr}}$ ، $V'=\frac{V}{V_{cr}}$ فنحصل على المعادلة المختزلة

$$\left(P'+\frac{3}{V'^2}\right)(3V'-1)=8T' \qquad (1.21)$$

تزول في هذه المعادلة كل القيم N ، a ، b التي تميز المادة فهي إذاً معادلة صالحة لكل الأجسام التي تصلح معادلة فان ديرفالس لها.

<u>تعريف 4</u> :

نسمي حالتي جسمين لهما نفس المتغيرات المختزلة حالتين متقابلتين.

يكفي أن يكون متغيران في الحالتين من المتغيرات الثلاثة متساويين لكي يكون الثالث متساوياً أيضاً نظراً للمعادلة المختزلة (1.21) وأن تكون الحالتان متقابلتين : هذا هو قانون الحالات المتقابلة.

تعين المعادلة (1.21) كل متساويات درجة الحرارة المختزلة $P'=P'(V')$ وهي متساويات تصلح لكل الأجسام التي تصلح معادلة فان ديرفالس لها : نقاط العبور b و e متطابقة وبالتالي فإن ضغوط الغاز المشبع المختزلة متطابقة وكذا الحجوم النوعية المختزلة للبخار المشبع والحجوم النوعية المختزلة للمائع المتوازن مع بخاره المشبع.

<u>6.1- عبور الطور من النوع الثاني</u>

ليست تحولات المادة بين الصلب والمائع والغاز هي التحولات الوحيدة التي تعترض المادة فهناك تحولات عديدة أخرى تتحول فيها المادة في درجة حرارة معينة من طبيعة إلى أخرى : تزول منغطيسية المواد الحديدية في درجة حرارة معينة ويكف الحديد على سبيل المثال عن جذب الأجسام الممغنطة ونقول إن

المغنطيسية الحديدية تحولت إلى مغنطيسية مسايرة، كذلك تكف المعادن وخلائطها عن إبداء أي مقاومة لمرور التيار الكهربائي فيها وعن إضاعة الطاقة نتيجة تسخينها، تنعدم المقاومة الكهربائية في درجة حرارة معينة ويصبح المعدن فائق التوصيل Superconductor. تنعدم اللزوجة، التي سنعرفها لاحقاً، في الهليوم السائل في درجة حرارة معينة وتصبح المادة فائقة السيولة Superfluid.

لنذكر أخيراً تغير الشكل الهندسي التي تتنضد الذرات حسبه لينتقل الجسم الصلب إلى تنضيد آخر ونعبر عن ذلك بقولنا إن زمرة التناظر التي تحدد شكل البلورة الهندسي قد تغيرت. تتألف هذه الزمر من كل الدورانات المنفصلة في الفضاء الإقليدي والانسحابات فيه.

إن ما يميز تغيرات الأطوار هذه هو، على وجه التحديد، انتقال التناظر من زمرة التناظر إلى زمرة تناظر جزئية منها، من G_0 إلى G : $G \subset G_0$. أشرنا في ملحق الفصل الخامس من المجلد الأول إلى نظرية الزمر ووجهنا عنايتنا في الفضاء الإقليدي إلى زمرة الدورانات المتصلة، $SO(3)$، لكننا لم نذكر شيئاً عن الزمر المنفصلة فيه. ولذا فسنعطي مثالاً متصلاً على تغير الطور، على انتقال المادة من حالة يتحقق فيها تناظر ما إلى حالة ينخفض فيه هذا التناظر، إنه مثال المغنطيسية المسايرة والمغنطيسية الحديدية : إن لذرات المادة عزوماً زاوية صميمية – السبين – وعزوماً مغنطيسية مرتبطة بها. تأخذ هذه العزوم مختلف الاتجاهات عندما يكون الجسم في طور المغنطيسية المسايرة، ولا يوجد اتجاه مفضل على الاتجاهات الأخرى أي أن الجسم متناح مغنطيسياً وزمرة التناظر فيه هي زمرة الدورانات في الفضاء الإقليدي $SO(3)$. عندما تنخفض حرارة الحديد إلى حوالي 1000°K ينكسر هذا التناظر، ينقطع التساوي بين احتمالات اتجاه العزم في الفضاء ويظهر اتجاه مفضل بمعنى أن سقوط العزوم المغنطيسية عليه هو الأكثر احتمالاً وينتقل تمغنط الجسم من $\bar{M} = 0$ (وسطي التمغنط في كل الاتجاهات) إلى تمغنط $\bar{M}$ في الاتجاه المفضل ولنسمه oZ وتظهر المغنطيسية الحديدية : إن دوران الجسم مساير المغنطيسية حول نفسه أياً كان محور الدوران لا يغير شيئاً من خصائصه المغنطيسية، أما دوران الجسم حديدي المغنطيسية الذي لا يغير هذه الخصائص فهو حول المحور oZ، لا غير وهكذا فقد انكسر التناظر من تناظر كروي $SO(3)$ إلى تناظر دائري $SO(2)$ و $SO(2) \subset SO(3)$.

نرى في هذا المثال أن الطور الأكثر تناظراً هو الطور الأقل انتظاماً وترتيباً، هو الطور الأكثر عشوائية ويقابل درجة الحرارة الأعلى[3]، والأنتروبية الأعلى كما سنرى، وأن الطور الأقل تناظراً هو الطور الأكثر انتظاماً وترتيباً، الأقل عشوائية ويقابل درجة الحرارة الأخفض والأنتروبية الأخفض وينتقل من $\bar{M} = 0$ في الطور الأكثر تناظراً إلى $\bar{M} \neq 0$ في الطور الأقل تناظراً.

لنعط مثالاً أخراً لتوزع ذرات النحاس والزنك في البلورة المكونة من هذين العنصرين ($CuZn$). شكل البلورة مكعب تحتل ذرات الزنك رؤوسه وذرات النحاس مركزه. نعين التناظر بإعطاء المقدار

[3] ليست هذه القاعدة قاعدة ترموديناميكية وبالتالي توجد حالات لا تصح فيها.

$$\eta = \frac{p_{Cu} - p_{Zn}}{p_{Cu} + p_{Zn}} \qquad (1.22)$$

حيث p هو احتمال وجود الذرة في أحد الأمكنة المذكورة أعلاه. إن الطور الأكثر تناظراً هو ذلك الذي تتساوى فيه الاحتمالات؛ إنه الطور الأقل انتظاماً ويساوي المقدار η الصفر فيه، كما يساوي $\bar{M}$ الصفر في طور المغنطيسية المسايرة؛ والطور الأقل تناظراً هو الذي يكون فيه η، على غرار $\bar{M}$ مختلفاً عن الصفر.

<u>تعريف 5</u> :

نسمي المقدار الذي يعين درجة الترتيب – η، $\bar{M}$ في المثالين السابقين – وسيط الانتظام Order Parameter.

يأخذ هذا المقدار القيمة صفر في الطور الأكثر تناظراً وقيمة مختلفة عن الصفر، موجبة أو سالبة، في الطور الأقل تناظراً. ويتغير هذا الوسيط بشكل متصل ولكن عبور الطور لا يقع إلا عندما يصبح هذا الوسيط مساوياً للصفر ونقول عندئذ عن عبور الطور إنه من النوع الثاني. أما إذا انعدم الوسيط بطفرة واحدة اعتباراً من قيمة منتهية فعبور الطور من النوع الأول كالذي درسناه في الأرقام السابقة.

لا يحدث في نقاط عبور الطور من النوع الثاني أي انقطاع في الدالات الترموديناميكية، خلافاً لما هو الحال في عبور الطور من النوع الأول حيث يحدث انقطاع في متساويات الدرجة (في النقطتين c و d من الشكل.7) أو في الحجم (في النقطتين b و e من الشكل) الخ. وهكذا تتغير الدالات S، E، V بشكل متصل عند العبور ولا وجود لامتصاص أو نشر للحرارة، لا وجود للحرارة اللاطية. لكن مشتقات هذه المقادير غير متصلة.

ينتج عن انكسار التناظر عند عبور الطور استحالة وجود نقاط مشتركة يكون فيها الطوران في حالة توازن، لا توجد منحنيات توازن الأطوار الناتجة كما رأينا عن تساوي الكمونين الترموديناميكيين والكيميائيين في نقطة العبور (1.2) وبالتالي فإن $\phi_1 \neq \phi_2$ وهو ما يفسر كذلك استحالة وجود أحد الطورين في الحيز المقابل للطور الثاني الذي عبرنا عنه بالمائع فوق المحمى والغاز تحت المبرد.

<u>7.1- النظرية الترموديناميكية لعبور الطور من النوع الثاني</u>

يتضح مما سبق أنه يستحيل دراسة عبور الطور من النوع الثاني بدون حد أدنى من المعرفة في نظرية الزمر، الزمر المنفصلة التي تحدد أشكال البلورات والمتصلة كذلك، معرفة زمرها الجزئية وتمثيل انكسار

التناظر في نظرية تمثيل الزمر وهي أمور خارجة كلها عن إطار هذا الكتاب. ولذا فسنكتفي بإعطاء نظرة شاملة تكفي كقراءة أولية لهذا الموضوع[4].

ننشر الكمون الترموديناميكي المتصل، ϕ، بدليل P، T ووسيط الانتظام η المتغير بشكل متصل أيضاً، في جوار نقطة العبور $(\eta = 0)$ حيث يأخذ قيماً صغيرة على الشكل التالي

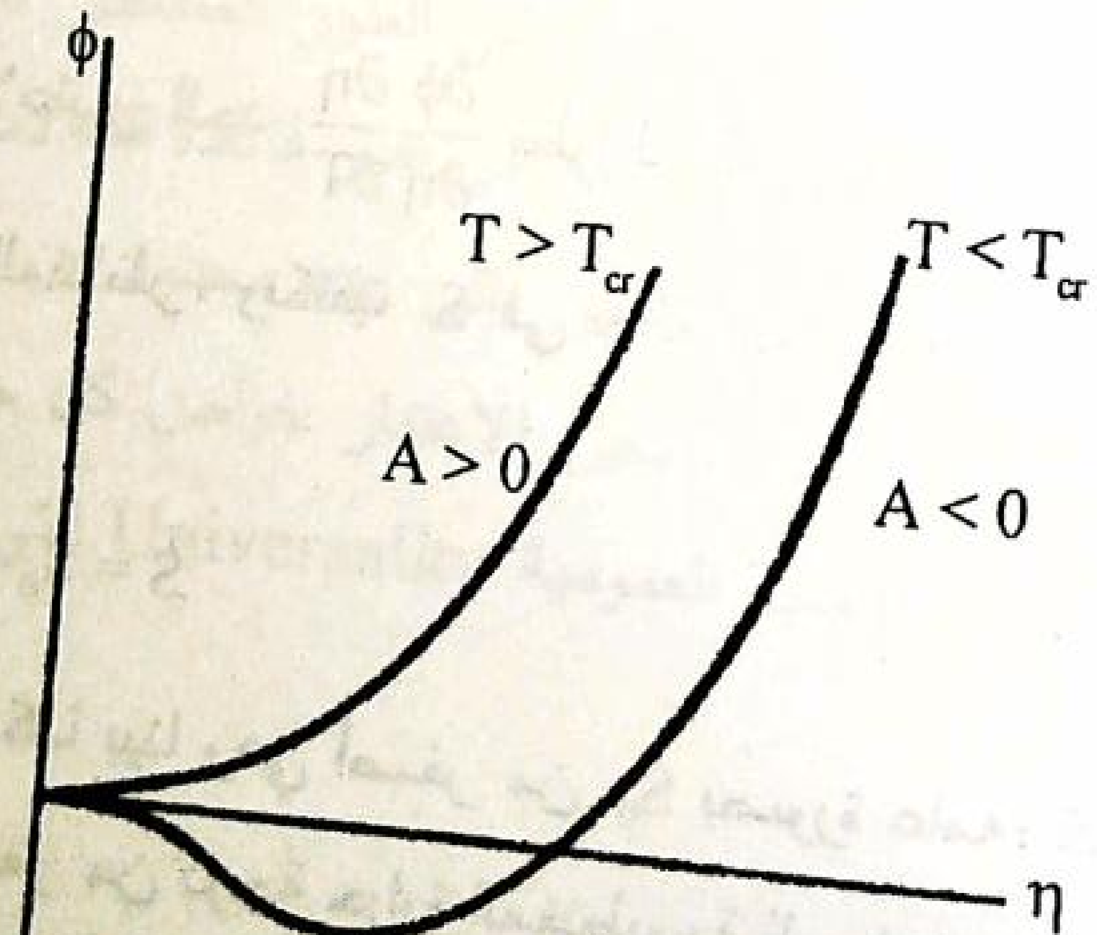
$$\phi(P, T, \eta) = \phi_0(P, T, 0) + \alpha\eta + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 \tag{1.23}$$

أما ϕ_0 فهو الكمون الترموديناميكي للطور الأكثر تناظراً (ونقول باختصار المتناظر). تعني هذه الكتابة أننا فرضنا ϕ دالة تحليلية بـ (P, T, η) وهو فرض يبدو متناقضاً مع ما قلناه عن انقطاع ϕ في نقطة العبور ولا يمكن تبريره إلا بقبول توقف النشر بسرعة ووجود انقطاعات في قيم المضاريب عند نقطة العبور. والمضاريب α، A، B، C... دالات بـ P و T.

ومن جهة أخرى، فإن ϕ_0 هي الحد الأدنى للكمون عندما يكون الطور متناظراً وبالتالي فإن $A > 0$ لأن $\phi > \phi_0$ في هذه الحالة في حين أن العكس هو الصحيح عندما يكون الطور أقل تناظراً (ونقول باختصار اللامتناظر) $A < 0$ لأن $\phi < \phi_0$ وبالتالي فإن $A = 0$ في نقطة العبور التي نرمز لها بـ c ولدرجة الحرارة فيها بـ T_{cr} لدينا إذاً في هذه النقطة. يبرهن، عندما ننشر ϕ اعتماداً على نظرية الزمر، أن $\alpha = 0$.

$$\left.\frac{\partial^2\phi}{\partial\eta^2}\right|_{\eta=0, T=T_{cr}} = A_c(P, T) = 0 \tag{1.24}$$

يقتضي كون ϕ_0 حداً أدنى أن يكون الحد بـ η^3 التي يمكن أن تأخذ قيماً موجبة أو سالبة مساوياً للصفر وأن يكون $C_c > 0$ وتأخذ المنحنيات المظهر التالي، الشكل.9. يقع المنحني $A = 0$ المقابل لـ $T = T_{cr}$ بين هذين المنحنيين



الشكل.9

[4] نحيل القارئ المهتم إلى الجزء الأول من كتاب Statistical Physics، E.M. Lifshitz and L.P. Pitaevskii Pergamon Press (1980) وهو تعديل للجزء الخامس من كتاب لاندوا وليفشيتس.

يبرهن أن $B = 0$ شرط لازم لكي يكون عبور الطور من النوع الثاني أي أنه لا يوجد سوى معادلة واحدة (1.24) لتعيين نقطة العبور فنحصل على منحن في المستوى (P, T) ولكنه ليس منحني توازن طورين كما في العبور من النوع الأول. لدينا في هذه الحالة

$$\phi(P, T, \eta) = \phi_0(P, T, 0) + A(P, T)\eta^2 + C(P, T)\eta^4 \quad (1.25)$$

نفرض أن عبور الطور واقع في ضغط ثابت فنكتب A في جوار درجة الحرارة الحرجة T_c على الشكل

$$a = \left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_{T=T_c} \quad ; \quad A = a(T - T_c) \quad (1.26)$$

ونفرض أن C ثابتة تساوي $C(T_c)$. نرى باشتقاق (1.25) في الطور اللامتناظر أن لـ ϕ حداً أدنى

$$\frac{\partial \phi}{\partial \eta} = 0 \quad (1.27)$$

أي أن

$$\eta\left(A + 2C\eta^2\right) = 0$$

ومنه

$$\eta^2 = -\frac{A}{2C} = \frac{a}{2C}(T - T_c) \quad (1.28)$$

تُحدد بأخذ الجذر التربيعي فاصلتا النهايتين الصغرتين لـ ϕ. لنشر أننا لم نرسم في الشكل إلا القيم الموجبة بـ η.

نكتب الأنتروبية

$$S = -\frac{\partial \phi}{\partial T} = -\frac{\partial \phi_0}{\partial T} - \frac{\partial A}{\partial T}\eta^2 = S_0 - \frac{\partial A}{\partial T}\eta^2 \quad (1.29)$$

لنلاحظ أننا لم نأخذ بعين الاعتبار الحد $\frac{\partial \phi}{\partial \eta}\frac{\partial \eta}{\partial T}$ نظراً لـ (1.27).

إن S_0 هي أنتروبية الطور المتناظر. ونكتب S في حالة التوازن الترموديناميكي للطور اللامتناظر حيث η^2 معطاة بـ (1.28)

$$S = S_0 + \frac{a^2}{2C}(T - T_c) \quad (1.30)$$

وهكذا فالأنتروبية دالة متصلة كما بينا وهي أصغر من S_0 بصورة عامة؛ كذلك لأن $T < T_c$، درجة حرارة طور المغنطيسية الحديدية أصغر من درجة حرارة المغنطيسية المسايرة.

لدينا أيضاً الحرارة النوعية في ضغط ثابت

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_{P_0} + T_c\frac{a^2}{2C} \quad (1.31)$$

$C_P > C_{P_0}$ ويقطع انقطاع في الحرارة النوعية في ضغط ثابت عند درجة الحرارة الحرجة : انقطاع في مشتق الدالة المتصلة S. نحسب بنفس الشكل قيمة الحرارة النوعية في حجم ثابت والانضغاط في درجة

يبرهن أن $B = 0$ شرط لازم لكي يكون عبور الطور من النوع الثاني أي أنه لا يوجد سوى معادلة واحدة (1.24) لتعيين نقطة العبور فنحصل على منحن في المستوى (P, T) ولكنه ليس منحني توازن طورين كما في العبور من النوع الأول. لدينا في هذه الحالة

$$\phi(P, T, \eta) = \phi_0(P, T, 0) + A(P, T)\eta^2 + C(P, T)\eta^4 \qquad (1.25)$$

نفرض أن عبور الطور واقع في ضغط ثابت فنكتب A في جوار درجة الحرارة الحرجة T_c على الشكل

$$a = \left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_{T=T_c} \quad ; \quad A = a(T - T_c) \qquad (1.26)$$

ونفرض أن C ثابتة تساوي $C(T_c)$. نرى باشتقاق (1.25) في الطور اللامتناظر أن لـ ϕ حداً أدنى

$$\frac{\partial \phi}{\partial \eta} = 0 \qquad (1.27)$$

أي أن

$$\eta(A + 2C\eta^2) = 0$$

ومنه

$$\eta^2 = -\frac{A}{2C} = \frac{a}{2C}(T - T_c) \qquad (1.28)$$

تُحدد بأخذ الجذر التربيعي فاصلتا النهايتين الصغرتين لـ ϕ. لنشر أننا لم نرسم في الشكل إلا القيم الموجبة بـ η.

نكتب الأنتروبية

$$S = -\frac{\partial \phi}{\partial T} = -\frac{\partial \phi_0}{\partial T} - \frac{\partial A}{\partial T}\eta^2 = S_0 - \frac{\partial A}{\partial T}\eta^2 \qquad (1.29)$$

لنلاحظ أننا لم نأخذ بعين الاعتبار الحد $\frac{\partial \phi}{\partial \eta}\frac{\partial \eta}{\partial T}$ نظراً لـ (1.27).

إن S_0 هي أنتروبية الطور المتناظر. ونكتب S في حالة التوازن الترموديناميكي للطور اللامتناظر حيث η^2 معطاة بـ (1.28)

$$S = S_0 + \frac{a^2}{2C}(T - T_c) \qquad (1.30)$$

وهكذا فالأنتروبية دالة متصلة كما بينا وهي أصغر من S_0 بصورة عامة؛ كذلك لأن $T < T_c$، درجة حرارة طور المغنطيسية الحديدية أصغر من درجة حرارة المغنطيسية المسايرة.

لدينا أيضاً الحرارة النوعية في ضغط ثابت

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_{P_0} + T_c\frac{a^2}{2C} \qquad (1.31)$$

$C_P > C_{P_0}$ ويقطع انقطاع في الحرارة النوعية في ضغط ثابت عند درجة الحرارة الحرجة : انقطاع في مشتق الدالة المتصلة S. نحسب بنفس الشكل قيمة الحرارة النوعية في حجم ثابت والانضغاط في درجة

حرارة ثابتة على منحني عبور الطور آخذين بعين الاعتبار أن $\Delta V = 0$ و $\Delta S = 0$ عند العبور، أن الدالتين متصلتان

$$\Delta V = 0 = \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} \quad (1)$$

$$\Delta S = 0 = \frac{\Delta C_P}{T} + \Delta\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} \quad (2)$$

ولدينا على نفس النحو من $\Delta S = 0$ كتابع لـ V و $\Delta P = 0$

$$\Delta S = 0 = \frac{\Delta C_V}{T} + \Delta\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \frac{dV}{dT} \quad (3)$$

$$\Delta P = 0 = \Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \Delta\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \frac{dV}{dT} \quad (4)$$

وبملاحظة أن $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ حسب ((2.(3.6) العلاقة الثانية، نرى من (1) و (2) أن

$$\Delta C_P = -T\left(\frac{dP}{dT}\right)^2 \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (1.32)$$

وبملاحظة أن $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ حسب ((2.(3.6) العلاقة الثالثة، نرى من (3) و (4) أن

$$\Delta C_V = T\left(\frac{dV}{dT}\right)^2 \frac{1}{\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \quad (1.33)$$

وهكذا فإن طفرات الحرارة النوعية C_P والانضغاطية $-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ من إشارة واحدة حسب (1.32) : تتناقص الانضغاطية بطفرات عندما ننتقل من الطور اللامتناظر إلى الطور المتناظر $\Delta C_P < 0$ حسب (1.31).

لنلاحظ أخيراً أن عبور الأطوار من النوع الثاني تخضع إلى نفس قاعدة الحالات المتقابلة التي تخضع لها معادلة فان ديرفالس : يمكن تقسيم مسائل عبور الطور إلى عدد محدود من المسائل حيث يسلك العبور ذات السلوك في المنطقة الحرجة بدون أن نأخذ بعين الاعتبار خواص كل جسم من الأجسام a، b و N في معادلة فان ديرفالس. هذه هي فرضية العمومية Universality التي تحققها كل فصيلة من هذه المسائل.

2. المحاليل وأطوارها

1.2- كمون المذاب الكيميائي

تعرضنا في الفقرة السابقة إلى أطوار مادة متجانسة. سواء منها انتقالها بين حالاتها الثلاث، الصلبة والمائعة والغازية حيث يمكن للأطوار أن توجد معاً في حالة التوازن الترموديناميكي، أو تلك التي يختلف التناظر فيها بين طور وآخر والتي يستحيل أن يوجد الطوران معاً في حالة التوازن وأعطينا كمثال على عبور الطور من هذا النوع - النوع الثاني - انتقال المعدن من حالة المغنطيسية المسايرة ذات التناظر الكروي إلى حالة المغنطيسية الحديدية ذات التناظر الدائري حول محور التمغنط. أما في هذه الفقرة فسنعالج أطوار مادة (أو مواد عدة) غير متجانسة بدءاً من مزيج مادتين كمية إحداهما أكبر بكثير من كمية المادة الأخرى، حالة مزيج الماء مع السكر على سبيل المثال. نسمي هذا المزيج محلولاً والمادة الطاغية مذيباً (الماء في مثالنا) والأخرى مذاباً (السكر في مثالنا) ونسمي عملية الذوبان انحلالاً. سنفرض المحلول قليل التركيز، أي أن عدد جزيئات المادة المذابة صغير أمام عدد جزيئات المادة المذيبة، نرمز لهذين العددين بالترتيب بـ n و N ونكتب هذه الفرضية على الشكل

$$c = \frac{n}{N} << 1 \qquad (2.1)$$

تسمى هذه النسبة تركيز المحلول.

ليكن $\phi_0(P, T, N)$ كمون المذيب الترموديناميكي عندما يكون المذيب صافياً (لم يُحل شيء فيه بعد) نكتبه بدليل الكمون الكيميائي للمذيب μ_0 كما في (3.24).2

$$\phi_0 = N\phi_0(P, T) \equiv N\mu_0 \qquad (2.2)$$

سيتغير هذا الكمون تغيراً طفيفاً عندما نضيف إليه جزيئاً واحداً من المذاب، نرمز لهذا التغير بـ $\alpha(P, T, N)$؛ والتغير عندما نضيف n جزيئاً من المذاب هو $n\alpha$، وبما أن الجزيئات متطابقة فيجب تقسيم عدد الحالات المتاحة على $n!$ كما فعلنا مراراً أي تقسيم دالة التجزئة على هذا المقدار وبالتالي إضافة المقدار $+ TLn\, n!$ إلى طاقة هيلمهولتز الحرة F ((1.13).3) وبالتالي إلى الكمون ϕ المساوي لـ $F + PV$. وهكذا ينتقل ϕ_0 في نهاية الأمر إلى

$$\phi = N\mu_0 + n\alpha(P, T, N) + TLn\, n!$$

إن n عدد كبير جداً رغم صغره أمام N لذا نستعمل تقريب سترلينغ في حساب اللوغاريتم $Ln\, n! = nLn\, n - n = n\, Ln\frac{n}{e}$ ونكتب $n\alpha$ على شكل $nLne^{\alpha} = Lne^{n\alpha}$ وأخيراً

$$\phi = N\mu_0 + nT\,Ln\left(\frac{n}{e}e^{\frac{\alpha}{T}}\right) \qquad (2.3)$$

إن ϕ كما نعلم دالة متجانسة من الدرجة الأولى بـ N و n، دالة جمعية بهذين المتغيرين، يجب إذاً أن يكون اللوغاريتم المتوقف على n و N من الدرجة صفر أي من الشكل $\frac{n}{N}$، هذا يعني أن الدالة $e^{\frac{\alpha}{T}}$ متناسبة مع $\frac{1}{N}$، نكتبها على الشكل

$$e^{\alpha/T} = \frac{f(P,T)}{N}$$

و نسمي $\psi(P,T) = TLnf(P,T)$ لتأخذ ϕ في النهاية الشكل التالي

$$\phi = N\mu_0 + nTLn\frac{n}{eN} + n\psi(P,T) \qquad (2.4)$$

نحصل من (2.4) على الكمونين الكيميائيين للمذيب μ والمذاب μ' في المحلول

$$\mu = \frac{\partial\phi}{\partial N} = \mu_0 - T\frac{n}{N} = \mu_0 - Tc \qquad (2.5)$$

$$\mu' = \frac{\partial\phi}{\partial n} = TLn\,n + \cancel{T} - \cancel{TLne} - TLn\,N + \psi = TLnc + \psi \qquad (2.6)$$

<u>ملاحظة 1</u> :

اعتبرنا تغير الكمون الترموديناميكي من الدرجة الأولى بـ n بإضافتنا حداً من الشكل $n\alpha$، يمكن نشر التغير على شكل سلسلة بالقوى المتصاعدة لـ n؛ يأخذ الحد الثاني في هذا النشر الشكل $n^2f_1(P,T,N)$ ويجب أن يكون هذا الحد متناسباً مع $\frac{1}{N}$ حتى يبقى الكمون ϕ دالة متجانسة من الدرجة الأولى بـ n و N؛ نكتب إذاً $f_1(P,T,N) = \frac{\beta(P,T)}{2N}$ ليصبح ϕ

$$\phi = N\mu_0 + nTLn\frac{n}{eN} + n\psi(P,T) + \frac{n^2}{2N}\beta(P,T) \qquad (2.4)'$$

<u>ملاحظة 2</u> :

نظرنا في المناقشة السابقة إلى محلول بمذاب واحد، لا يتغير الأمر كثيراً عندما نذيب عدة مواد مختلفة – s مادة مثلاً. لدينا عوضاً عن (2.4)

$$\phi = N\mu_0 + \sum_{i=1}^{s} n_i TLn\frac{n_i}{eN} + \sum_{i=1}^{s} n_i\psi_i(P,T) \qquad (2.4)_s$$

حيث n_i عدد جزيئات المذاب ذي الرقم i والدالات $\psi_i(P,T)$ دالات مختلفة من مذاب إلى مذاب آخر لدينا كذلك عوضا عن '(2.4)

$$\phi = N\mu_0 + \ldots\ldots \sum_{i=1}^{s} n_i \psi_i + \sum_{i,k}^{s} \frac{n_i n_k}{2N} \beta_{ik} \qquad (2.4)'$$

2.2- ضغط التناضح Osmose[5]

سننظر الآن، مع الإبقاء على الفرضية (2.1) إلى حالة محلولين مؤلفين من نفس المادة المذيبة ونفس المادة المذابة بتركيزين مختلفين c_1 و c_2 يفصلهما حاجز نصف نفيذ (غشاء الخلية الحية على سبيل المثال) يسمح بعبور المذيب وحده. نفترض توازن المحلولين ونريد حساب فرق الضغط بينهما. لا يصح شرط التوازن $P_1 = P_2$ هنا نظراً لوجود الحاجز لكن شرط تساوي الكمونين الكيميائيين على جانبي الحاجز يبقى قائماً. لدينا من (2.5)

$$\mu_0(P_1, T) - Tc_1 = \mu_0(P_2, T) - Tc_2$$

ننشر μ_0 في الطرف الثاني في جوار P_1؛ نسمي فرق الضغط $\Delta P = P_2 - P_1$ ضغط التناضح : $\mu_0(P_2, T) = \mu_0(P_1, T) + \frac{\partial \mu_0}{\partial P}\Delta P$ لنجد بملاحظة أن $\mu = \phi(P, T)$ من أجل الجزيء الواحد و $\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{\partial \phi}{\partial P} = v$

$$\Delta P = \frac{T(c_2 - c_1)}{v} \qquad (2.7)$$

لنفرض كحالة خاصة أن $c_1 = 0$ أي أن المحلول على أحد جانبي الحاجز مذيب صاف، يصبح ضغط التناضح

$$\Delta P = \frac{cT}{v} = \frac{nT}{Nv} \qquad (2.8)$$

حيث c هي تركيز المحلول في الجانب الثاني $c = c_2$ و n عدد جزيئات المذاب في حجم المذيب V؛ يمكن اعتبار هذا الحجم مساوياً لحجم المحلول ونكتب (2.8) على الشكل

$$\Delta P = \frac{nT}{V} \qquad (2.8)'$$

تعرف هذه الصيغة باسم صيغة فانت هوف Van't Hoff وهي صيغة صالحة من أجل كل المحاليل الخفيفة (المحققة لـ (2.1)) أياً كانت المواد المذيبة أو المذابة. تشبه هذه الصيغة معادلة حالة الغاز الكامل حيث يحل ضغط التناضح محل ضغط الغاز وعدد جزيئات المادة المذابة محل عدد جزيئات الغاز. نكتب صيغة فانت هوف التقليدية بأخذ n عدد مولات المذاب على الشكل

$$\Delta P = \frac{nRT}{V} \qquad (2.8)''$$

T مقيسة بدرجات الحرارة – بدون أبعاد.

---

[5] منشأ الكلمة يوناني ويعني الدفعة.

من الواضح، نظراً لجمعية الكمون الترموديناميكي ولطريقة حصولنا على (2.7) و (2.8)، أن بمقدورنا تعميمهما على محاليل أذبنا فيها عدة مواد؛ يصبح ضغط التناضح مساوياً لمجموع ضغوط التناضح لكل مذاب – كما لو كان المذاب الوحيد :

$$\Delta P = \frac{(n_1 + n_2 + ...)RT}{V} \quad \text{و} \quad \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 + ...$$

3.2– تماس أطوار المحاليل

لندرس توازن طورين لمحلولين مكونين من نفس المذيب ونفس المذاب بتركيزين مختلفين c_I و c_{II}. رأينا في الفقرة الأولى أن شرط توازن الطورين هو تساوي الكمونين الكيميائيين (1.2) إضافة على تساوي الضغطين ودرجتي الحرارة $P_I = P_{II}$ و $T_I = T_{II}$ نرمز لهما بـ P و T ولدينا من (2.5)

$$\mu_0{}^{I} - Tc_I = \mu_0{}^{II} - Tc_{II} \qquad (2.9)$$

μ_0 تابع طبعاً لـ (P, T) $\mu_0 = \mu_0(P, T)$

ولدينا معادلة أخرى (2.6) بكمون المذاب الكيميائي، عدد المتغيرات أربعة P، T، c_I، c_{II} وعدد المتغيرات المستقلة هو اثنان فقط والمتغيران الآخران اعتباطيان.

تعين المعادلة (2.9) منحني توازن الطورين في المستوي (P, T) وهو منحن لا يختلف كثيراً عن منحني توازن الطورين الصافيين

$$\mu_0{}^{I}(P_0, T_0) = \mu_0{}^{II}(P_0, T_0) \qquad (2.10)$$

نظراً لصغر قيمة التركيز c_I، c_{II}، ننشر $\mu_0(P, T)$ في جوار النقطة (P_0, T_0)؛ $\Delta P = P - P_0$، $\Delta T = T - T_0$ فتأخذ (2.9) الشكل

$$\left.\frac{\partial \mu_0^{I}}{\partial T}\right|_{T=T_0} \Delta T + \left.\frac{\partial \mu_0^{I}}{\partial P}\right|_{P=P_0} \Delta P - c_I T = \left.\frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial T}\right|_{T=T_0} \Delta T + \left.\frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial P}\right|_{P=P_0} \Delta P - c_{II} T \qquad (2.9)'$$

نعلم من ((2.(3.28) أن $\frac{\partial \mu}{\partial T} = -s$ و $\frac{\partial \mu}{\partial P} = v$ حيث s أنتروبية الجزيء و v حجمه (هنا أنتروبية وحجم جزيء المذيب الصافي) بحيث يمكن كتابة '(2.9) على الشكل

$$-(s_I - s_{II})\Delta T + (v_I - v_{II})\Delta P = (c_I - c_{II})T \qquad (2.11)$$

لكن $(s_{II} - s_I)T = q$ كما رأينا (1.7) ومنه

$$\frac{q}{T}\Delta T + (v_I - v_{II})\Delta P = (c_I - c_{II})T \qquad (2.12)$$

أ– لنوجه اهتمامنا إلى الحالة الخاصة التي نأخذ فيها $\Delta P = 0$ أي نأخذ الضغط P مساوياً لضغط عبور طور المذيب الصافي، ΔT في هذه الحالة هي المسافة التي تفصل المنحنيين المتجاورين وتعبر عن

تغير درجة الحرارة بين عبور الطور بين مذيبين صافيين T_0 وعبور الطور بين محلولين مختلفي التركيز في الضغط $P = P_0$. لدينا من (2.12)

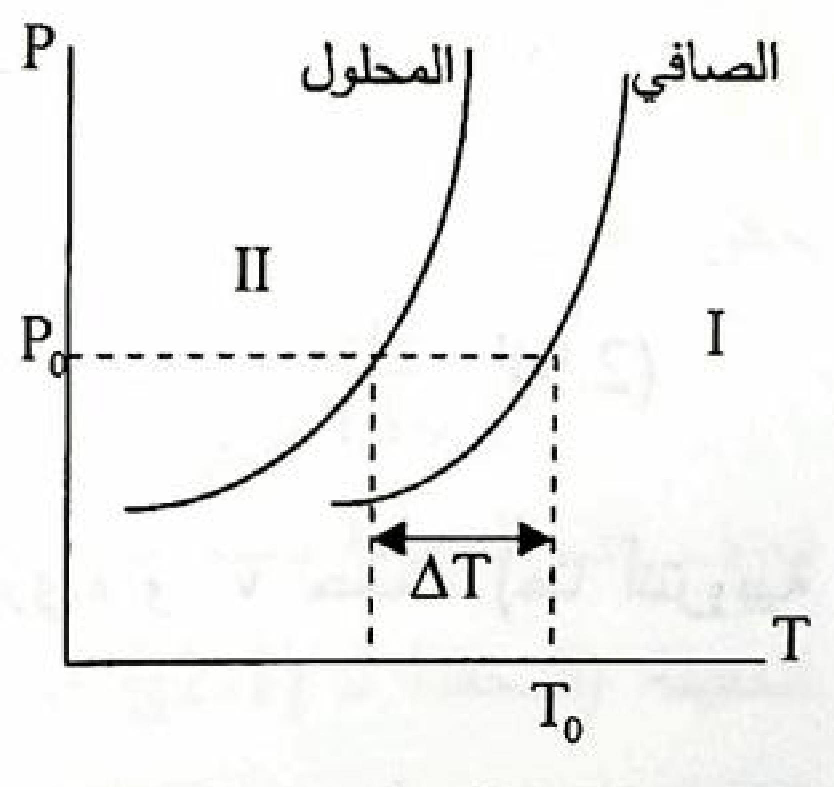
$$\Delta T = \frac{T^2(c_I - c_{II})}{q} \quad (2.13)$$

ΔT مقدار موجب أو سالب حسب فرق قيمة التركيز بين المحلولين وحسب إشارة q (كمية الحرارة الممتصة أو المنتشرة عند عبور الطور). نتخلص من إشارة الصورة بأن نفرض مثلاً $c_{II} = 0$ (الطور II للمذيب طور صاف) فتصبح إشارة ΔT من إشارة q. نكتب $c_I = c$ و (2.13)

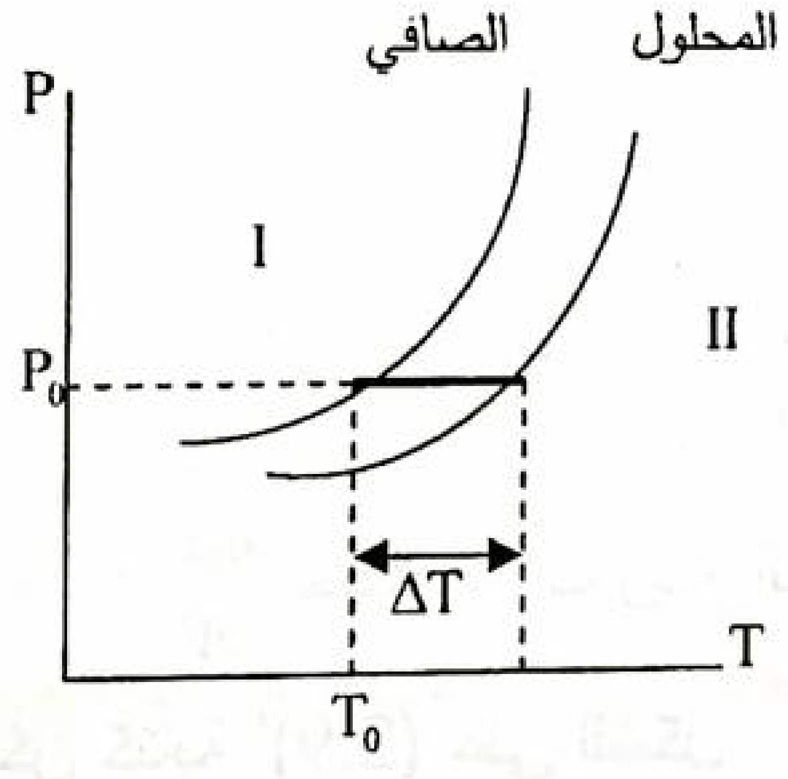
$$\Delta T = \frac{T^2 c}{q} \quad (2.14)$$

لنأخذ كمثال العبور من الحالة المائعة I إلى الحالة الجامدة II ولنفرض أن المذاب لا يذوب في الحالة الجامدة أي أن $c_{II} = 0$ والطور II للمذيب طور صاف. إن أنتروبية الحالة الصلبة أصغر من أنتروبية الحالة المائعة وبالتالي $q < 0$ و $\Delta T < 0$. يقع منحني عبور الطور على يسار منحني عبور الطور للحالة الصافية، الشكل.10.a. هذا يعني أن تبخير المحلول ثم تكثيفه يخفض حرارة التجمد.

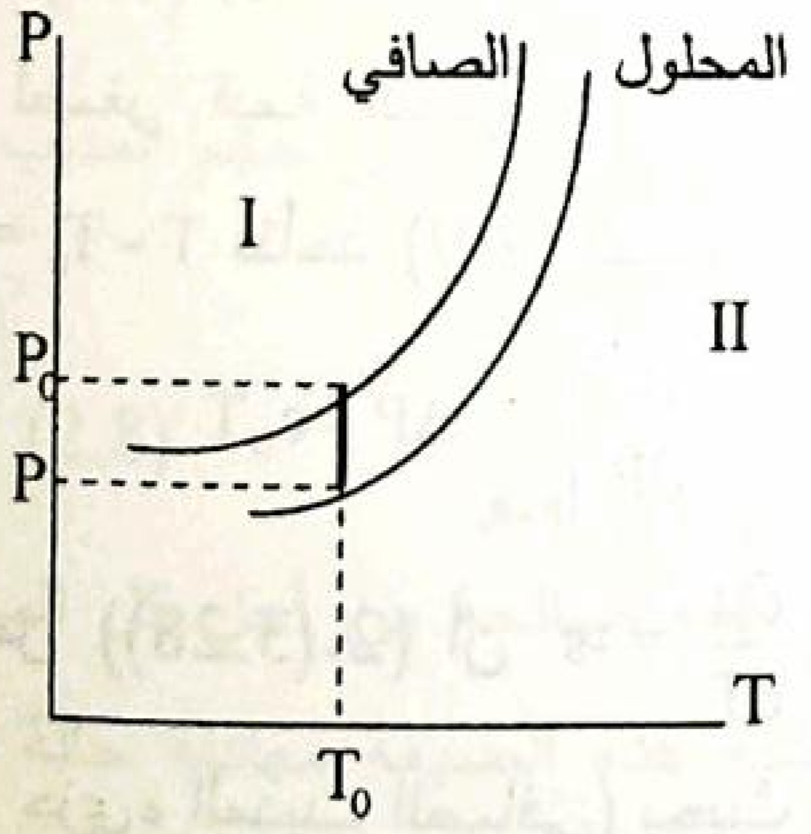
لنأخذ كمثال ثان العبور بين الحالة المائعة I والغازية II ولنفرض أن المادة المنحلة (المذاب) لا تتطاير أي أن $c_{II} = 0$ والطور II للمذيب طور صاف. إن غليان المحلول يرفع أنتروبيته و $q > 0$ وبالتالي $\Delta T > 0$. يقع منحني عبور الطور على يمين عبور الطور للحالة الصافية، الشكل.10.b. هذا يعني أن درجة حرارة الغليان ترتفع عند الانحلال.



الشكل.10.a



الشكل.10.b



الشكل.10.c

تتفق (2.14) وكذلك المثالان اللذان رأيناهما مع مبدأ لوشاتوليه. عندما ترتفع قيمة c فإن درجة حرارة التجمد تنخفض في المثال الأول أي أن جزءاً من المادة المكثفة سيعود إلى الحالة المائعة، إلى المحلول ويخفض c؛ أما في المثال الثاني فإن ارتفاع c يعني ارتفاع درجة حرارة الغليان أي أن جزءاً من البخار يتكثف في المحلول ويعيد c إلى قيمة أخفض.

ب- لنأخذ الآن كحالة خاصة ثانية $\Delta T = 0$ أي نأخذ درجة الحرارة $T = T_0$ ، درجة حرارة عبور طور المذيب الصافي بين I و II ونأخذ $c_I = 0$: T و $c = c_{II}$ هما المتغيران الاعتباطيان في هذه الحالة بدلاً عن P في الحالة الخاصة الأولى. نكتب (2.12) في هذه الحالة على الشكل

$$\Delta P = \frac{Tc}{v_{II} - v_I} \qquad (2.14)$$

حيث c هو تركيز الطور II. ليكن هذا الطور طور المحلول المائع و I طور الغاز المشبع فوق المذيب الصافي ($c_I = 0$ تعني كما في –أ– أن المذاب لا يتطاير). إن الحجم الكلي للغاز أكبر بكثير من حجم نفس الكمية من المادة في الحالة المائعة وبالتالي فإن الحجم الذي يحتله الجزيء في الحالة الغازية v_I أكبر بكثير من الحجم الذي يحتله في الحالة المائعة $v_I >> v_{II}$. هذا من جهة، ومن جهة أخرى فإن $\frac{T}{v_I} = P_0$ حيث P_0 هو ضغط البخار المشبع فوق المذيب الصافي بحيث تأخذ (2.14) الشكل

$$\Delta P = -\frac{Tc}{v_I} = -P_0 c$$

أو

$$\frac{\Delta P}{P_0} = -c \qquad (2.15)$$

لا ننسى أن c هي تركيز المحلول. تعين هذه الصيغة الفرق بين ضغط بخار المذيب المشبع فوق المحلول P و P_0 فوق المذيب الصافي، الشكل.10.c : إن انخفاض الضغط النسبي للبخار المشبع عند الانحلال يساوي تركيز المحلول. تعرف هذه الصيغة باسم قانون راوولت Raoult.

4.2- توازن أطوار المذاب

ليكن لدينا محلولان بنفس المذاب لمذيبين لا يمتزجان – لمذيبين مختلفين. وليكن c_1 و c_2 تركيزي المذاب في هذين المحلولين. إن شرط توازن هذه النظمة هو تساوي الكمونين الكيميائيين للمذابين. لدينا من (2.6)

$$TLnc_1 + \psi_1(P, T) = TLnc_2 + \psi_2(P, T)$$

حيث ψ_1 و ψ_2 دالتان مختلفتان لاختلاف المذيبين. نكتب هذا الشرط على الشكل

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{\frac{\psi_2 - \psi_1}{T}} \qquad (2.16)$$

إن ψ_1 و ψ_2 تابعان لـ P و T فقط. لذا تعبر (2.16) عن قانون التوزع التالي : إن نسبة التركيزين من أجل ضغط ودرجة حرارة محددين مستقلة عن كمية المذيبين أو المذابين.

لننظر الآن إلى توازن غاز كامل صاف مع محلوله في مذيب مكثف قد يكون مائعاً أو صلباً. يجب لكي يتحقق التوازن أن يتساوى كمون الغاز الكامل الصافي، الذي نحصل عليه باشتقاق كمونه الترموديناميكي ('(3.(2.24) بالنسبة لـ N، مع كمونه كمذاب (2.6) :

$$TLnc + \psi(P, T) = TLnP + \chi(T) \tag{2.17}$$

التي تعطينا

$$Ln\frac{c}{P} = \frac{\chi - \psi}{T}$$

و

$$c = Pe^{\frac{\chi - \psi}{T}} \tag{2.18}$$

إن ψ تابعة لـ P و T. لكن هذه التبعية ضعيفة جداً في حالة المائع وبالأولى في حالة الصلب عندما يكون الضغط صغيراً بحيث يمكن القول إن ψ ثابتة؛ χ تابعة لدرجة الحرارة – الثابتة في حالة التوازن – والمقدار الأسي مقدار ثابت. ونكتب التركيز c على الشكل

$$c = \alpha P \tag{2.19}$$

حيث α مقدار ثابت. والخلاصة إن تركيز الغاز في المحلول متناسب مع ضغط الغاز فوق السائل، وهو ما يعرف باسم قانون هنري Henry. وهو قانون صحيح في الظروف التي فرضناها منذ البداية – تركيز خفيف وضغط منخفض – شريطة ألا تتفكك جزيئات الغاز عند الانحلال مما يؤثر على قيمة التركيز. يحصل التفكيك على سبيل المثال عند انحلال الهدروجين H_2 في بعض المعادن.

5.2– تبادل الحرارة وتغير الحجم عند الانحلال

يترافق الانحلال بتبادل كمية من الحرارة امتصاصاً أو إصداراً ويتغير في الحجم الكلي، حجم المذيب وحجوم المواد المذابة فيه. وهما مقداران يمكن حسابهما بدليل الانحلالية c_0، وهي تعريفاً تركيز المحلول المشبع المتوازن.

لنفرض وقوع الانحلال في ضغط ودرجة الحرارة ثابتين ولنحسب العمل الأعظمي في سيرورة نضيف فيها إلى محلول تركيزه c عدداً صغيراً Δn من المادة المذابة. يقع تغير في الكمون الترموديناميكي للمذاب نعبر عنه بالعلاقة التالية

$$\Delta\phi' = \frac{\partial\phi'}{\partial n}\Delta n = \mu'\Delta n$$

حيث μ' الكمون الكيميائي للمذاب في المحلول؛ وتغير في الكمون الترموديناميكي ϕ_0 للمذيب الصافي نعبر عنه بالعلاقة

$$\Delta\phi_0 = -\frac{\partial\phi_0}{\partial n}\Delta n = -\mu_0\Delta n$$

حيث μ_0 كمون المذيب الكيميائي. فالتغير الكلي للكمون، بأخذ (2.6) بعين الاعتبار

$$\Delta\phi' + \Delta\phi_0 = -\Delta n\left(\mu_0 - TLnc - \psi\right) \tag{2.20}$$

إن مساواة هذه العلاقة بالصفر (الكمون الترموديناميكي الكلي أصغري في حالة التوازن الترموديناميكي) يعين لنا القيمة العظمى لـ c، c_0 التابعة لـ (P, T)

$$c_0 = e^{\frac{\mu_0 - \psi}{T}} \tag{2.21}$$

وتأخذ (2.20) بدليل التركيز الأعظمي c_0 – الانحلالية – الشكل

$$\Delta\phi' + \Delta\phi_0 = -T\Delta n Ln\frac{c_0(P,T)}{c} = \Delta\phi \tag{2.22}$$

إن القيمة المطلقة لـ (2.22) هي العمل الأعظمي $|\Delta\phi|$ المبذول لإذابة Δn جزيء إضافي في المحلول.

لنلاحظ الآن أنه من الممكن كتابة الأنتالبية $H(S, P)$ على الشكل

$$H = E + PV = E - TS + PV + TS \equiv \phi + TS$$

وبما أن $\frac{\partial\phi}{\partial T} = -S$ فمن الممكن أن نكتب

$$H = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\phi}{T}\right)_P$$

و ΔH هي كمية الحرارة الممتصة عندما يكون الضغط ثابتاً: $\Delta Q_P = T\Delta S = \Delta H$. لدينا إذاً

$$\Delta Q_P = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Delta\phi}{T}\right)_P \tag{2.23}$$

يعطينا اشتقاق (2.22) بالنسبة لـ T المقدار

$$\Delta Q_P = T^2\Delta n\frac{\partial Lnc_0}{\partial T} \tag{2.24}$$

وهكذا فإن المفعول الحراري للانحلال مرتبط بتبعية الانحلالية c_0 لدرجة الحرارة ومتناسب مع عدد جزيئات المذاب المضافة. تبقى هذه العلاقة صالحة عندما يكون العدد Δn منتهياً وليس بالضرورة صغيراً؛ المهم هو أن يبقى التركيز صغيراً – خاضعاً للعلاقة (2.1) –، ونكتب

$$Q_P = T^2 n\frac{\partial Lnc_0}{\partial T} \tag{2.24'}$$

نحسب تغير الحجم بالعلاقة

حيث μ' الكمون الكيميائي للمذاب في المحلول؛ وتغير في الكمون الترموديناميكي ϕ_0 للمذيب الصافي نعبر عنه بالعلاقة

$$\Delta\phi_0 = -\frac{\partial\phi_0}{\partial n}\Delta n = -\mu_0\Delta n$$

حيث μ_0 كمون المذيب الكيميائي. فالتغير الكلي للكمون، بأخذ (2.6) بعين الاعتبار

$$\Delta\phi' + \Delta\phi_0 = -\Delta n\left(\mu_0 - TLnc - \psi\right) \quad (2.20)$$

إن مساواة هذه العلاقة بالصفر (الكمون الترموديناميكي الكلي أصغري في حالة التوازن الترموديناميكي) يعين لنا القيمة العظمى لـ c، c_0 التابعة لـ (P, T)

$$c_0 = e^{\frac{\mu_0 - \psi}{T}} \quad (2.21)$$

وتأخذ (2.20) بدليل التركيز الأعظمي c_0 – الانحلالية – الشكل

$$\Delta\phi' + \Delta\phi_0 = -T\Delta n Ln\frac{c_0(P, T)}{c} = \Delta\phi \quad (2.22)$$

إن القيمة المطلقة لـ (2.22) هي العمل الأعظمي $|\Delta\phi|$ المبذول لإذابة Δn جزيء إضافي في المحلول.

لنلاحظ الآن أنه من الممكن كتابة الأنتالبية $H(S, P)$ على الشكل

$$H = E + PV = E - TS + PV + TS \equiv \phi + TS$$

وبما أن $\frac{\partial\phi}{\partial T} = -S$ فمن الممكن أن نكتب

$$H = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\phi}{T}\right)_P$$

و ΔH هي كمية الحرارة الممتصة عندما يكون الضغط ثابتاً : $\Delta Q_P = T\Delta S = \Delta H$. لدينا إذاً

$$\Delta Q_P = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Delta\phi}{T}\right)_P \quad (2.23)$$

يعطينا اشتقاق (2.22) بالنسبة لـ T المقدار

$$\Delta Q_P = T^2\Delta n\frac{\partial Lnc_0}{\partial T} \quad (2.24)$$

وهكذا فإن المفعول الحراري للانحلال مرتبط بتبعية الانحلالية c_0 لدرجة الحرارة ومتناسب مع عدد جزيئات المذاب المضافة. تبقى هذه العلاقة صالحة عندما يكون العدد Δn منتهياً وليس بالضرورة صغيراً؛ المهم هو أن يبقى التركيز صغيراً – خاضعاً للعلاقة (2.1) –، ونكتب

$$Q_P = T^2 n\frac{\partial Lnc_0}{\partial T} \quad (2.24)'$$

نحسب تغير الحجم بالعلاقة

$$\Delta V = \frac{\partial \Delta \phi}{\partial P}$$

ونأخذ (2.22) بعين الاعتبار لنجد

$$\Delta V = -T\Delta n \cdot \frac{\partial Lnc_0}{\partial P} \quad (2.25)$$

تعني (2.24)، في حال محلول مشبع من الماء وملح ما، عندما يكون الانحلال ممتصاً للحرارة أن ارتفاع درجة الحرارة يذيب مقدار جديداً من الملح وترتفع الانحلالية كما في حال (NO_3K) وعلى العكس، عندما يصدر الانحلال الحرارة فإن الانحلالية تنخفض بارتفاع درجة الحرارة كما في حال (SO_4Na_2).

تتفق العلاقتان (2.24,25) مع مبدأ لوشاتوليه. لنفرض على سبيل المثال أن ΔQ_P سالب أي أن انتشاراً (إصداراً) للحرارة يرافق الانحلال ولنفرض أن المحلول مشبع ولنبرده؛ ينتج عن ذلك ارتفاع انحلاليته ($\frac{\partial Lnc_0}{\partial T} > 0$ من أجل $\Delta T < 0$ لأن $\Delta Q < 0$) ووقوع انحلال ينشر حرارة تعارض التبريد الخارجي الذي أزاح المحلول عن التوازن.

6.2– مزيج الغازات الكاملة

لا تصح جمعية المقادير الترموديناميكية إلا في بعض الحالات الخاصة، فعندما نضع نظمتين ترموديناميكيتين في تماس إحداهما مع الأخرى أو نمزجهما فإن طاقة النظمة الكلية ليست مجموع طاقتي النظمتين وأنتروبيتها ليست مجموع الأنتروبيتين لأن جزيئات النظمتين تتفاعل فيما بينها فتغير الطاقة وتغير عدد الحالات المتاحة، أو لأن أجزاء منتهية من النظمتين تتفاعل فيما بينها مؤدية إلى نفس النتيجة. يجب إذاً حتى نستطيع تطبيق قاعدة الجمعية هذه افتراض انعدام التفاعل بين الجزيئات وهذا هو تحديداً حال الغاز الكامل كما عرفناه خلافاً لحال السوائل الأخرى وخاصة المائعة منها. يمكننا في حال الغاز الكامل القول إن طاقة مزيج الغازات الكاملة تساوي مجموع طاقات الغازات المكونة للمزيج، إن دالة تجزئة المزيج هي جداء دالات التجزئة الفردية وبالتالي إن أنتروبية المزيج هي مجموع الأنتروبيات الفردية المعرفة بـ ((3.(1.12)) وأخيراً إن كلاً من الغازات المكونة للمزيج يحتل حجماً مساوياً لحجم المزيج. وهكذا يمكننا أن نعبر عن الضغط الجزئي P_i للغاز رقم i في هذا المزيج بدليل عدد جزيئاته N_i وعنهما معاً انطلاقاً من معادلة حالة الغاز الكامل

$$P_i V = N_i T$$

و

$$PV = NT$$

ومنه

$$P_i = \frac{N_i}{N} P \qquad (2.26)$$

$$P = \sum_i P_i$$

تعرف هذه العلاقة باسم قانون دالتون Dalton.

نكتب كذلك الأنتروبية S كمجموع الأنتروبيات الفردية وسنكتفي هنا بمزيج مكون من غازين كاملين فقط حتى لا نطيل الكتابة، فنكتب مجموع أنتروبيتين S_1 و S_2 من الشكل ((3.(2.26)

$$S = -N_1 LnP_1 - N_2 LnP_2 - N_1\chi_1'(T) - N_2\chi_2'(T)$$

وبأخذ (2.26) بعين الاعتبار و $N = N_1 + N_2$

$$S = -(N_1 + N_2)LnP - N_1 Ln\frac{N_1}{N} - N_2 Ln\frac{N_2}{N} - N_1\chi_1'(T) - N_2\chi_2'(T) \qquad (2.27)$$

نكتب كذلك F و ϕ بجمع مقدارين من الشكل ((3.(2.21) و ('3.(2.24)

$$F = -N_1 TLn\frac{eV}{N_1} - N_2 TLn\frac{eV}{N_2} + N_1 f_1(t) + N_2 f_2(T) \qquad (2.28)$$

$$\phi = N_1 TLnP_1 + N_2 TLnP_2 + N_1\chi_1(t) + N_2\chi_2(T) \qquad (2.29)$$

التي نكتبها بأخذ (2.26) بعين الاعتبار

$$\phi = N_1(TLnP + \chi_1) + N_2(TLnP + \chi_2) + N_1 TLn\frac{N_1}{N} + N_2 TL\frac{N_2}{N} \qquad (2.29)'$$

ونحصل على الكمون الكيميائي لكل من الغازين الكاملين المكونين للمزيج $\mu_i = \frac{\partial\phi}{\partial N_i}$؛ $i = 1, 2$

$$\mu_i = TLnP_i + \chi_i = TLnP + \chi_i + TLn\frac{N_i}{N} \qquad i = 1, 2$$

أي أن للكمون الكيميائي للغاز الذي يتألف منه المزيج نفس صيغة الكمون الكيميائي لغاز كامل صاف ضغطه P_i.

لننظر الآن إلى حالة غازين كاملين مختلفين عدد جزيئاتهما N_1 و N_2 يحتلان الحجمين V_1 و V_2 ضغطهما ودرجة حرارتهما متطابقان ولنفرض أننا أزلنا الحاجز الذي يفصل بين الوعائين. يمتزج الغازان في حجم هو $V = V_1 + V_2$ ولا يتغير الضغط أو درجة الحرارة. إن أنتروبية الغازين قبل المزج هي مجموع الأنتروبيتين بحجمين V_1 و V_2 وبعد المزج هي مجموع أنتروبيتين بحجم V نستعمل صيغة الأنتروبية بدليل الحجم ('3.(2.26) ونكتب S_0 قبل المزج

$$S_0 = N_1\left(1 + Ln\frac{V_1}{N_1}\right) - N_1 f_1'(T) + N_2\left(1 + Ln\frac{V_2}{N_2}\right) - N_2 f_2'(T)$$

ومنه

$$P_i = \frac{N_i}{N} P \qquad (2.26)$$

$$P = \sum_i P_i$$

تعرف هذه العلاقة باسم قانون دالتون Dalton.

نكتب كذلك الأنتروبية S كمجموع الأنتروبيات الفردية وسنكتفي هنا بمزيج مكون من غازين كاملين فقط حتى لا نطيل الكتابة، فنكتب مجموع أنتروبيتين S_1 و S_2 من الشكل ((3.(2.26)

$$S = -N_1 LnP_1 - N_2 LnP_2 - N_1\chi_1'(T) - N_2\chi_2'(T)$$

وبأخذ (2.26) بعين الاعتبار و $N = N_1 + N_2$

$$S = -(N_1 + N_2) LnP - N_1 Ln\frac{N_1}{N} - N_2 Ln\frac{N_2}{N} - N_1\chi_1'(T) - N_2\chi_2'(T) \qquad (2.27)$$

نكتب كذلك F و ϕ بجمع مقدارين من الشكل ((3.(2.21) و (3.(2.24)')

$$F = -N_1 TLn\frac{eV}{N_1} - N_2 TLn\frac{eV}{N_2} + N_1 f_1(t) + N_2 f_2(T) \qquad (2.28)$$

$$\phi = N_1 TLnP_1 + N_2 TLnP_2 + N_1\chi_1(t) + N_2\chi_2(T) \qquad (2.29)$$

التي نكتبها بأخذ (2.26) بعين الاعتبار

$$\phi = N_1(TLnP + \chi_1) + N_2(TLnP + \chi_2) + N_1 TLn\frac{N_1}{N} + N_2 TL\frac{N_2}{N} \qquad (2.29)'$$

ونحصل على الكمون الكيميائي لكل من الغازين الكاملين المكونين للمزيج $\mu_i = \frac{\partial\phi}{\partial N_i}$؛ $i = 1, 2$

$$\mu_i = TLnP_i + \chi_i = TLnP + \chi_i + TLn\frac{N_i}{N} \qquad i = 1, 2$$

أي أن للكمون الكيميائي للغاز الذي يتألف منه المزيج نفس صيغة الكمون الكيميائي لغاز كامل صاف ضغطه P_i.

لننظر الآن إلى حالة غازين كاملين مختلفين عدد جزيئاتهما N_1 و N_2 يحتلان الحجمين V_1 و V_2 ضغطهما ودرجة حرارتهما متطابقان ولنفرض أننا أزلنا الحاجز الذي يفصل بين الوعائين. يمتزج الغازان في حجم هو $V = V_1 + V_2$ ولا يتغير الضغط أو درجة الحرارة. إن أنتروبية الغازين قبل المزج هي مجموع الأنتروبيتين بحجمين V_1 و V_2 وبعد المزج هي مجموع أنتروبيتين بحجم V نستعمل صيغة الأنتروبية بدليل الحجم ('(3.(2.26) ونكتب S_0 قبل المزج

$$S_0 = N_1\left(1 + Ln\frac{V_1}{N_1}\right) - N_1 f_1'(T) + N_2\left(1 + Ln\frac{V_2}{N_2}\right) - N_2 f_2'(T)$$

وبعد المزج

$$S = N_1\left(1 + Ln\frac{V_1 + V_2}{N_1}\right) + N_2\left(1 + Ln\frac{V_1 + V_2}{N_2}\right) - N_1f_1' - N_2f_2'$$

وتغير الأنتروبية هو

$$\Delta S = S - S_0 = N_1\left(Ln\frac{V_1 + V_2}{N_1} - Ln\frac{V_1}{N_1}\right) + N_2\left(Ln\frac{V_1 + V_2}{N_2} - Ln\frac{V_2}{N_2}\right)$$

$$\Delta S = N_1 Ln\frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 Ln\frac{V_1 + V_2}{V_2} \qquad (2.30)$$

لنلاحظ أن كثافة الغاز ثابتة عندما يكون الضغط ودرجة الحرارة ثابتين وبالتالي فإن $\frac{N}{V} = \frac{P}{T}$ وكذلك من أجل V_2 و N_2، ومنه $\frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{N}{N_1}$

$$\Delta S = N_1 Ln\frac{N}{N_1} + N_2 Ln\frac{N}{N_2} \qquad (2.31)$$

وهو مقدار موجب طبعاً، تزداد قيمة الأنتروبية عند مزج الغازين لأن السيرورة لاعكوسة وضوحاً إلا في حالة كون الغازين المتمازجين من نوع واحد : إن وضع الحاجز أو إزالته لا يغير حالة النظمة الترموديناميكية فالسيرورة عكوسة و $\Delta S = 0$ وهذا ما نراه بسهولة عندما نكتب الأنتروبية بعد المزج حسب ('(2.26)،3)

$$S = (N_1 + N_2)\left(1 + Ln\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2}\right) - (N_1 + N_2)f'$$

وهكذا فالفرق بين هذا المقدار و S_0 المعطى أعلاه هو

$$(N_1 + N_2)Ln\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - N_1 Ln\frac{V_1}{N_1} - N_2 Ln\frac{V_2}{N_2} = 0$$

لأن ثبات كثافة الغاز يعني أن $\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} = \frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2}$، كما أشرنا.

7.2– قاعدة الأطوار

سنعمم في هذا الرقم كل ما فعلناه في هذه الفقرة من أجل مزيج مادتين إلى مزيج عدد ما، وليكن n، من المواد المختلفة. نرمز لكموناتها الكيميائية بـ μ_i $i = 1, 2 \dots n$ وإلى عدد جزيئاتها في المزيج بـ N_i ونعمم العلاقات التي أوردناها في (2.§3.4) حيث هناك نوع واحد من الجزيئات فنكتب على سبيل المثال عوضاً عن ((3.27)،2)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \phi}{\partial N_i}\right) \tag{2.31}$$

وبما أن الكمون الترموديناميكي ϕ دالة متجانسة من الدرجة الأولى بالمتغيرات N_i فإن مبرهنة أولر[6] تعطينا

$$\phi = \sum_i N_i \frac{\partial \phi}{\partial N_i} = \sum_i \mu_i N_i \tag{2.32}$$

ونكتب بالتالي الكمون الترموديناميكي الكبير Ω على الشكل

$$\Omega = F - \phi = F - \sum_i \mu_i N_i \tag{2.33}$$

ونعمم علاقة ثبوت الكمون الكيميائي في حالة التوازن الترموديناميكي بين طورين، المضافة إلى ثبوت درجة الحرارة والضغط بأن نكتب

$\mu_i =$ ثابتـــة   من أجل كل i

لنفرض الآن أنه من الممكن للنظمة الترموديناميكية المكونة من n مادة مختلفة أن توجد في r طوراً مختلفاً نرمز لها بدليل علوي I، II ... r. إن شرط توازن هذه النظمة، بفرض أن P و T هما نفسهما في كل الأطوار، هو

$$\begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} \ldots = \mu_1^r \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} \ldots = \mu_2^r \\ &\vdots \\ \mu_n^I &= \mu_n^{II} \ldots = \mu_n^r \end{aligned} \tag{2.34}$$

لدينا إذاً من أجل كل نوع من المادة $(r-1)$ معادلة و $n(r-1)$ ككل. أما عدد المجاهيل فهو P و T وكذا من أجل كل طور تركيز $n-1$ مادة بالنسبة للمادة رقم n مثلاً وهكذا فعدد المجاهيل الإجمالي هو $2+r(n-1)$. يلزم إذاً لكي يكون للمعادلات (2.34) حل أن يكون عدد المجاهيل أكبر من عدد المعادلات (أو مساوياً له وعندئذ لا يأخذ أي مجهول قيماً اعتباطية) أي $n(r-1) \le 2+r(n-1)$ أو

$$r \le n+2 \tag{2.35}$$

عندما يكون لدينا مادة واحدة $n=1$ فإن عدد الأطوار هو 3 على الأكثر : لا توجد سوى ثلاثة أطوار (غازية ومائعة وصلبة) لمادة متجانسة كما رأينا. تعرف العلاقة (2.35) باسم قاعدة الأطوار لجيبس. إن

---

[6] لنذكر بالبرهان : لتكن f دالة بالمتغيرات x_i، $i=1,2,\ldots n$، نقول إنها متجانسة من الدرجة الأولى بهذه المتغيرات إذا تحقق $f(\lambda x_1,\ldots \lambda x_n) = \lambda f(x_1,\ldots x_n)$. لنأخذ $\lambda = 1+\mu$ حيث μ مقدار صغير ولننشر $f(\lambda x_i)$ في جوار الواحد $f\left[\left((1+\mu)x_1 \ldots (1+\mu)x_n\right)\right] = f(x_1 \ldots x_n) + \mu \sum_{i=1}^{n} x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}$ ولكن الطرف الأخير تعريفاً هو $(1+\mu)f(x)$ ومنه

$$f(x) = \sum_{i=1}^{n} x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

عدد المجاهيل التي يمكن أن تأخذ قيماً اعتباطية هو $n+2-r$. يطلق على المقادير التي تأخذ قيماً اعتباطية اسم درجات الحرية الترموديناميكية للنظمة.

3. التفاعل الكيميائي

1.3- شرط التوازن الكيميائي

سننظر الآن إلى نظمة ترموديناميكية مؤلفة من مواد مختلفة عددها n، نرمز لجزيئاتها بـ A_i. $i = 1, 2 ... n$. ونفرض أن كل مركبات النظمة في طور معين. التفاعل الكيميائي هو أن تتحد جزيئات مختلف المركبات التي تؤلف النظمة فيما بينها أو تنفصل عن بعضها بعضاً إلى أن يحصل التوازن الترموديناميكي بينها الذي نسميه التوازن الكيميائي. يتحد على سبيل المثال جزيئان من الهدروجين $2H_2$ مع جزيء واحد من الأكسجين O_2 لتكوين جزيئين من الماء $2H_2O$ وقد يتفكك جزيئا الماء إلى جزيئي هدروجين وجزيء أكسجين. نكتب التوازن الكيميائي بالرمز

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O \tag{3.1}$$

أو على شكل علاقة جبرية[7]

$$2H_2 + O_2 - 2H_2O = 0 \tag{3.1'}$$

إن ضرب كل عناصر هذه العلاقة بعدد صحيح ما λ لا يغير شيئاً في محتواها ويعبر عن ثبات عدد الذرات في التفاعل الكيميائي. سنكتب إذاً التوازن الكيميائي على شكل يعمم '(3.1) هو

$$\sum_{i=1}^{n} \nu_i A_i = 0 \tag{3.2}$$

حيث ν_i عدد صحيح موجب أو سالب يحدد عدد جزيئات المركبة i التي تدخل في التفاعل، إنه في مثالنا 2 لجزيء الهدروجين، 1 لجزيء الأكسجين و -2 لجزيء الماء.

لنفرض حصول التفاعل في درجة حرارة وضغط ثابتين. إن الكمون الترموديناميكي ϕ أصغري في حالة التوازن. ليكن N_i عدد جزيئات المادة A_i المساهمة في التفاعل. لنساوي مشتق ϕ بالنسبة لـ N_1 بالصفر لتحقيق التوازن

$$\frac{\partial \phi}{\partial N_1} + \frac{\partial \phi}{\partial N_2}\frac{dN_2}{dN_1} + \ldots + \frac{\partial \phi}{\partial N_n}\frac{dN_n}{dN_1} = 0 \tag{3.3}$$

---

[7] إن الكتابة على هذه الصيغة مسألة وفاقية؛ يمكن أن نقلب الإشارة لتصبح إشارة العناصر الداخلة في التفاعل سالبة وإشارة نتاج التفاعل موجبة. أما في (3.1) فالإشارات موجبة كلها على أن نحدد اتجاه التفاعل المباشر.

تتغير أعداد الجزيئات N_i بسبب التفاعل الكيميائي بين المواد ولكن هذا التغير مرتبط بثبات عدد الذرات في التفاعل، بالعلاقة (3.2) : يجب أن يتناسب تغير N_i، dN_i بعدد الجزيئات ν_i المعبر عنه في التوازن الكيميائي أي أن $dN_i = \lambda \nu_i$،

$$\frac{dN_i}{dN_1} = \frac{\nu_i}{\nu_1}$$

ومنه، بضرب (3.3) بـ ν_1 نجد

$$\frac{\partial \phi}{\partial N_1}\nu_1 + \frac{\partial \phi}{\partial N_2}\nu_2 + \dots + \frac{\partial \phi}{\partial N_n}\nu_n = 0$$

وبما أن $\frac{\partial \phi}{\partial N_i} = \mu_i$ فإن شرط التوازن الكيميائي هو

$$\sum_{i=1}^{n} \nu_i \mu_i = 0 \qquad (3.2)'$$

ونكون بذلك قد استبدلنا بالرمز A_i الكمون المقابل له.

لنلاحظ أن هذا الشرط الذي كتبناه من أجل طور معين يبقى صحيحاً عندما تتألف المركبات المتفاعلة من محاليل بطورين مختلفين متماسة. ذلك أن شرط التوازن هو ثبات الكمون الكيميائي لكل مركبة في الطورين I و II

$$\mu_i^{I} = \mu_i^{II}$$

لنلاحظ كذلك أنه في حال حصول التفاعل الكيميائي في درجة حرارة وحجم ثابتين فإن طاقة هيلمهولتز الحرة أصغرية ونحصل على نفس العلاقة '(3.2)؛ الفارق الوحيد هو أن μ_i في الحالة الأولى دالة من الشكل $\mu_i = \mu_i(T, P, N_1 \dots N_n)$ وفي الثانية $\mu_i = \mu_i(T, V, N_1 \dots N_n)$.

2.3- قانون فعل الكتلة **Law of mass action**

لنطبق شرط التوازن الكيميائي على التفاعلات في مزيج من الغازات التي ننظر إليها كغازات كاملة نعمم العلاقة (2.29) من أجل n غاز كامل ونكتبها على الشكل

$$\phi = \sum_{i=1}^{n} N_i \left(TLnP_i + \chi_i(T)\right) \qquad (3.4)$$

وبالتالي فإن الكمون الكيميائي للغاز رقم i هو

$$\mu_i = TLnP_i + \chi_i(T) \qquad (3.4)'$$

حيث P_i هو الضغط الجزئي لهذا الغاز الذي كتبناه في (2.26)

$$P_i = \frac{N_i}{N} P = c_i P$$

حيث N هو عدد جزيئات المزيج $N = \sum_{i=1}^{n} N_i$ و c_i تركيز الغاز i في هذا المزيج. نرمز بـ P_{0i} للضغط الجزئي للغاز i عند حصول التوازن الكيميائي ونكتب '(3.2) كما يلي

$$\sum \nu_i \mu_i = T\sum_{i=1}^{n} \nu_i LnP_{0i} + \sum_{i=1}^{n} \nu_i \chi_i (T) = 0$$

أو

$$\sum_{i=1}^{n} \nu_i LnP_{0i} = -\frac{1}{T}\sum_{i} \nu_i \chi_i (T)$$

نرمز للدالة الأسية

$$e^{-\frac{\sum_i \nu_i \chi_i}{T}} \text{ بـ } K_P(T) \qquad (3.5)$$

ونكتب شرط التوازن الكيميائي على الشكل

$$\prod_{i=1}^{n} P_{0i}^{\nu_i} = K_P(T) \qquad (3.6)$$

نكتب عوضاً عن الضغوط الجزئية عند حصول التوازن الكيميائي التركيزات الجزئية عند التوازن c_{0i} $P_{0i} = c_{0i}P$ لتصبح العلاقة (3.6)

$$\prod_{i=1}^{n} c_{0i}^{\nu_i} = P^{-\sum_i \nu_i} K_P(T) \equiv K_c(P, T) \qquad (3.7)$$

نرمز لجزيئات الهدروجين والأكسجين والماء بـ $i_0 = 1, 2, 3$ على الترتيب فتأخذ هذه العلاقة الشكل

$$\frac{c_1^2 c_2}{c_3^2} = K_c(P, T)$$

كتبنا الدليل c لـ K في هذه العلاقة لنبين أنها محسوبة بدليل التركيزات الجزئية و P لـ K في العلاقة السابقة لنبين أنها محسوبة بدليل الضغوط الجزئية لكنها لا تتوقف إلا على درجة الحرارة على خلاف K_c التابعة للضغط الكلي، المعامل $P^{-\sum_i \nu_i}$ المضروب بالدالة $K_P(T)$ التابعة لدرجة الحرارة. يطلق على الدالتين K_P و K_c اسم ثابتة التوازن الكيميائي وعلى العلاقتين (3.6) و (3.7) قانون فعل الكتلة. يبقى علينا أن نحدد كيفية تبعية K_P لدرجة الحرارة و K_c لدرجة الحرارة والضغط. يكفي في الحالة الأولى إعطاء قيمة $\chi_i(T)$ التي نحسبها بدليل ثابتة الغاز الكيميائية ζ، عندما تكون للغازات حرارة نوعية ثابتة، باستعمال العلاقة ((2.36).3). لدينا بكتابة هذه الأخيرة على شكل ϕ_i من أجل الغاز رقم i واشتقاقها بالنسبة لـ N_i عدد جزيئات هذا الغاز في المزيج

$$\mu_i = \varepsilon_{0i} + TLnP_i - c_{P_i} TLnT - \zeta_i T$$

نقارن هذه القيمة بـ '(3.4) لنجد أن

$$\chi_i(T) = \varepsilon_{0i} - c_{p_i} TLnT - \zeta_i T \qquad (3.8)$$

حيث ε_{0i} هي مبدأ قياس الطاقة (طاقة القاع) للغاز المذكور.

نضع هذه القيمة في (3.5) لنحصل على تبعية K_p لدرجة الحرارة وهي تبعية أسية

$$K_p(T) = e^{\sum_i \nu_i\left(\zeta_i - \frac{\varepsilon_{0i}}{T}\right)} \times e^{\sum_i \nu_i c_{p_i} LnT}$$

$$= e^{\sum_i \nu_i\left(\zeta_i - \frac{\varepsilon_{0i}}{T}\right)} T^{\sum_i \nu_i c_{p_i}} \qquad (3.9)$$

أما في الحالة الثانية فنستعين بالعلاقة (2.6) التي نكتبها على الشكل

$$\mu_i = TLnc_i + \psi_i(P,T)$$

بفرض أن المحلول خفيف كما في الفقرة 2؛ نعود إلى شرط التوازن الكيميائي '(3.2)

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \left(TLnc_{i_0} + \psi_i(P,T)\right) = 0$$

ومنه

$$e^{\sum_i \nu_i Lnc_{i_0}} = e^{\frac{-\sum \nu_i \psi_i(P,T)}{T}}$$

أو

$$\prod_i c_{i_0}^{\nu_i} = e^{\frac{-\sum \nu_i \psi_i(P,T)}{T}} = K_c(P,T) \equiv K(P,T) \qquad (3.10)$$

تبين هذه العلاقة أن ثابتة التوازن الكيميائي في التفاعلات بين المحاليل تتوقف على الضغط بشكل غير محدد. يمكننا أن نكتب هذه العلاقة باستبدال $\frac{N_i}{N}$ بـ c_{0_i} لتصبح

$$\prod_i N_{i_0}^{\nu_i} = N^{\sum_i \nu_i} K(P,T) = K'(P,T) \qquad (3.10)'$$

يأخذ الطرف الأيسر في هذه العلاقة في المثال '(3.1) الشكل

$$N_{H_2}^2 \cdot N_{O_2}^1 \cdot N_{H_2O}^{-2} = K'(P,T) \equiv \frac{N_{H_2}^2 N_{O_2}}{N_{H_2O}^2}$$

كما يمكننا أن نكتبها عندما يكون الحجم ثابتاً (دون أن نضطر لاستعمال الطاقة الحرة $F(T,V)$ عوضاً عن $\phi(P,T)$) بأن نأخذ عدد الجزيئات في واحدة الحجوم $\frac{N_i}{N} = \frac{n_i}{n}$، $N = nV$ وكتابة K' على الشكل

$$\prod_i n_{i_0}^{\nu_i} = V^{\sum_i \nu_i} K = K'(V,T) \qquad (3.10)''$$

لنعط الآن صيغة إحصائية لثابتة التوازن الكيميائي ولنكتب بصورة عامة التفاعل الكيميائي على الشكل

$$\sum_{i=1}^{k} \nu'_i A_i \rightleftarrows \sum_{i=k+1}^{n} \nu_i A_i \qquad (3.1)''$$

حيث المواد المرموز لها بـ $i \in [1,k]$ هي المواد الداخلة في التفاعل $\nu'_i > 0$ والمواد الأخرى $i \in [k+1,n]$ هي نتاج التفاعل و ν_i موجبة طبعاً. ولننظر إلى احتمال حصول التفاعل من اليسار إلى اليمين. إن هذا الاحتمال، في واحدة الزمن متناسب مع جداء المقادير $n_{i_0}^{\nu'_i}$، احتمالات وجود المكونات $i \;:\; i = 1, 2, \dots k$، في واحدة الحجوم في آن واحد وهي احتمالات مستقلة عن بعضها نظراً لأن الغازات غازات كاملة. نكتب هذا الاحتمال على الشكل

$$P_+ = K_+(T) n_{1_0}^{\nu'_1} \dots n_{k_0}^{\nu'_k}$$

حيث $K_+(T)$ ثابتة تنظيم تابعة لدرجة الحرارة. وعلى نفس النحو فإن احتمال حصول التفاعل من اليمين إلى اليسار متناسب مع جداء المقادير $n_{i_0}^{\nu_i}$، احتمالات وجود المكونات $i \;:\; i = k+1, \dots n$ في واحدة الحجوم في أن واحد وهي احتمالات مستقلة عن بعضها لنفس السبب. نكتب هذا الاحتمال على الشكل

$$P_- = K_-(T) n_{k+1_0}^{\nu_{k+1}} \dots n_{n_0}^{\nu_n}$$

يحصل التوازن عندما يتساوى هذان الاحتمالان

$$P_+ = P_-$$

ومنه

$$\frac{n_{1_0}^{\nu'_1} \dots n_{k_0}^{\nu'_k}}{n_{k+1_0}^{\nu_{k+1}} \dots n_{n_0}^{\nu_n}} = \frac{K_-(T)}{K_+(T)} \qquad (3.11)$$

وهكذا فإن ثابتة التوازن الكيميائي في "(3.10) K'_c هي نسبة ثابتتي التنظيم $\frac{K_-}{K_+}$. قارن بين الطرف الأيسر في هذه الصيغة والصيغة التي كتبناها أعلاه من أجل الماء للتوضيح.

ملاحظات :

1- يبقى قانون فعل الكتلة صحيحاً عندما يشترك في التفاعل طور مكثف صاف (جسم صلب) إضافة إلى الغازات والمحاليل لكن مقادير الطور الصافي لا تدخل تعريفاً في الطرف الأيسر من (3.7)، كل ما يحدث هو أن تتغير ثابتة التوازن الكيميائي K_c لأن الكمون الكيميائي للطور الصافي تابع لدرجة الحرارة وللضغط.

2- يبقى القانون صحيحاً كذلك عندما يحدث التفاعل الكيميائي بين أجسام صلبة وغازية، لكن ضغط الغاز ضعيف نسبياً بحيث يمكننا اعتبار الكمون الكيميائي للمواد الصلبة مستقلاً عن الضغط وهكذا فإن القوة $\left(-\sum_i \nu_i\right)$ التي رفع الضغط إليها لا تشمل إلا المركبات الغازية.

3- وأخيراً يبقى القانون صحيحاً عندما يسهم في تفاعل المحاليل الضعيفة، إضافة إلى المذابات، المذيبات أيضاً. ذلك أن تغير الكمون الكيميائي للمذيب في التفاعل (بين طورين) هو حسب (2.5) $\mu_0 - Tc' - (\mu_0 - Tc'')$ وهو مقدار، $-T(c' - c'')$، يمكن إهماله في حساب كمون المذيب الذي يبقى $\mu_0(P, T)$ ويبقى الطرف الأيسر في (3.10) دون تغيير : لا يتوقف قانون فعل الكتلة إلا على تركيز المواد المذابة المساهمة في التفاعل.

لنختم بإعطاء مثال بسيط يبين العلاقة بين تركيز المحلول والضغط في انحلال جزيئات الهدروجين في المعدن. نكتب التوازن الكيميائي على الشكل (3.1)

$$H_2 - 2H = 0$$

أي أن $\nu_1 = 1$ و $\nu_2 = -2$. إن μ^I (كمون الغاز الكامل الكيميائي) معطى بـ '(3.4) و μ^{II}، كمون المذاب، معطى بـ (2.6) وهكذا فإن شرط التوازن الكيميائي هو

$$TLnP + \chi(T) - 2(TLnc + \psi) = 0$$

حيث P ضغط الغاز فوق المعدن. رأينا عندما أعطينا علاقة التركيز (2.19) c ~ P أن ψ لا تلعب أي دور عندما يكون المذيب مائعاً (وبالأولى صلباً) وهكذا فإن شرط التوازن الكيميائي هو

$$Lnc = \frac{1}{2}(LnP + \chi) \quad \text{و} \quad c = \alpha\sqrt{P}$$ حيث α ثابتة

3.3- حرارة التفاعل الكيميائي

يصاحب التفاعل الكيميائي تبادل للحرارة مع الوسط الخارجي فقد يمتص الحرارة من الوسط الخارجي أو يطلقها نحوه ويقال إن التفاعل Endothermic في الحالة الأولى و Exothermic في الثانية. واضح أن التفاعل الذي يمتص الحرارة في أحد الاتجاهين، ← مثلاً يطلقها في الاتجاه الآخر، ← مثلاً. تتوقف كمية الحرارة المتبادلة على ظروف التفاعل، بين أن يقع مثلاً في ضغط ثابت أو في حجم ثابت رغم أن الفرق في كمية الحرارة المتبادلة صغير غالباً.

لنحسب كما فعلنا في §2.5 العمل الأعظمي الذي نحصل عليه نتيجة التفاعل. نقول عن تفاعل إنه بدائي عندما تكون قيم المواد A_i المساهمة فيه مساوية لـ ν_i؛ ولنفرض أننا ضربنا هذه المقادير بعدد صغير Δn. وأن التفاعل يقع في ضغط ودرجة حرارة ثابتين. لدينا

$$\Delta\phi = \sum_i \frac{\partial\phi}{\partial N_i}\Delta N_i = \sum_i \mu_i \Delta N_i$$

ليكن ΔN_i تغير عدد جزيئات المادة A_i عند وقوع Δn تفاعلاً بدائياً $\Delta N_i = -\nu_i \Delta n$، ومنه $\Delta\phi$ بعد وقوع Δn تفاعلاً بدائياً

$$\Delta\phi = -\Delta n \sum_i \nu_i \mu_i \tag{3.12}$$

إن $\Delta\phi$ هو العمل الأصغري الذي يجب بذله لحصول Δn تفاعل بدائي، وهو بالتالي العمل الأعظمي الذي نحصل عليه عند وقوع نفس العدد من التفاعلات البدائية في الاتجاه المعاكس. إن ν_i موجبة دوماً عندما نكتب التفاعل على الشكل (3.1) إنها ν_i' من أجل المواد i حيث $i = 1, 2, \dots k$ والتفاعل يقع من اليسار إلى اليمين وتنخفض المقادير ΔN_i من أجل $i \in [1, k]$ وهي ν_i و $i = k+1, \dots n$ و ΔN_i هو في هذه الحالة انخفاض مقادير نتاج التفاعل السابق أي عندما يقع التفاعل من اليمين إلى اليسار. لنفرض في البداية أن التفاعل تفاعل بين غازات، لدينا حسب '(3.4)

$$\Delta\phi = -\Delta n \left(T \sum_i \nu_i \mathrm{Ln} P_i + \sum_i \nu_i \chi_i \right)$$

وحسب (3.5) التي تسمح لنا كتابة $\Delta\phi$ بدليل ثابتة التوازن $K_P(T)$: $\frac{\sum_i \nu_i \chi_i}{T} = -\mathrm{Ln} K_P(T)$،

$$\Delta\phi = T\Delta n \left(-\sum_i \nu_i \mathrm{Ln} P_i + \mathrm{Ln} K_P(T) \right).$$

وبما أن $P_i = c_i P$ فإن

$$\Delta\phi = T\Delta n \left(-\sum_i \nu_i \mathrm{Ln} c_i P + \mathrm{Ln} K_P(T) \right)$$

$$= T\Delta n \left(-\sum_i \nu_i \mathrm{Ln} c_i + \mathrm{Ln} P^{-\sum_i \nu_i} + \mathrm{Ln} K_P(T) \right) \tag{3.13}$$

إن مجموع الحدين الأخيرين هو $\mathrm{Ln} K_c(P, T)$ حسب (3.7)، وأخيراً

$$\Delta\phi = T\Delta n \left(-\sum_n \nu_i \mathrm{Ln} c_i + \mathrm{Ln} K_c(P, T) \right) \tag{3.13'}$$

هذا عندما يكون التفاعل بين الغازات، أما عندما يكون بين المحاليل فنضع عوضاً عن '(3.4) صيغة الكمون الكيميائي للمذاب i $\mu_i = T \mathrm{Ln} c_i + \psi_i(P, T)$ و

$$\Delta\phi = -\Delta n \left(T \sum_i \nu_i \mathrm{Ln} c + \sum_i \nu_i \psi_i \right)$$

إن الحد الأخير في هذه العلاقة هي $-TLnK(P,T)$ حسب (3.10) وهكذا فإن $\Delta\phi$ من أجل المحاليل هو

$$\Delta\phi = T\Delta n\left(-\sum_i \nu_i Lnc_i + LnK(P,T)\right) \quad (3.14)$$

إن $\Delta\phi$ في العلاقتين السابقتين سالب عندما يقع التفاعل بشكل عفوي من اليسار نحو اليمين – اتحاد جزيئين من الهدروجين $2H_2$ مع جزيء من الأكسجين O_2 – لإن هذا الاتحاد هو الذي يوصل إلى الحد الأدنى للكمون الترموديناميكي $\Delta\phi < 0$؛ وعلى العكس فإن $\Delta\phi > 0$ عندما يقع التفاعل من اليمين نحو اليسار من الحد الأدنى للكمون الترموديناميكي إلى قيمة أعلى منه.

يمكننا الآن تعيين كمية الحرارة المتبادلة في ضغط ودرجة حرارة ثابتين ($\Delta Q_P > 0$ حرارة ممتصة و $\Delta Q_P < 0$ حرارة مطلقة) من العلاقة (2.23)

$$\Delta Q_P = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Delta\phi}{T}\right)_P$$

وباشتقاق (3.13) نجد من أجل الغازات

$$\Delta Q_p = -T^2\Delta n\frac{\partial LnK_P(T)}{\partial T} \quad (3.15)$$

وباشتقاق (3.14) نجد من أجل المحاليل

$$\Delta Q_P = -T^2\Delta n\frac{\partial LnK(P,T)}{\partial T} \quad (3.16)$$

لا تتوقف كمية الحرارة المتبادلة على التركيز وهي تابعة لـ Δn وحده ولذا تطبق من أجل القيم المنتهية لـ n ونكتبها عندئذ Q_P.

عندما تكون Q_P موجبة فإن $\frac{\partial LnK}{\partial T} < 0$: تنخفض قيمة ثابتة التوازن بارتفاع درجة الحرارة (تفاعل امتصاص Endo)؛ وعلى العكس ترتفع قيمة ثابتة التوازن بارتفاع درجة الحرارة عندما يكون Q_P سالبة (تفاعل نشر (إطلاق) حرارة Exo).

ومن جهة أخرى فإن انخفاض قيمة ثابتة التوازن $K(P,T)$ التي نكتبها حسب (3.10) على الشكل $\frac{\prod_{i=1}^{k} c_{i_0}^{\nu_i}}{\prod_{i=k+1}^{k} c_{i_0}^{\nu_i}}$ (حيث الصورة جداء تركيزات المواد الداخلة في التفاعل والمخرج جداء مواد نتاج التفاعل يعني ارتفاع تركيز مواد نتاج التفاعل وانخفاض تركيز المواد البدائية والتفاعل من اليسار نحو اليمين وعلى العكس فإن ارتفاع ثابتة التوازن يعني ارتفاع تركيز المواد البدائية وانخفاض تركيز مواد النتاج والتفاعل من اليمين نحو اليسار. والخلاصة أن رفع درجة الحرارة $T \nearrow$ يخفض $K \searrow$ في حالة $\Delta Q > 0$ وينشط

التفاعل من اليسار إلى اليمين الذي يمتص الحرارة ويعارض بذلك ارتفاع درجة الحرارة حسب مبدأ لوشاتوليه، وعلى العكس فإن التبريد $T \searrow$ يرفع قيمة $K \nearrow$ وينشط التفاعل الذي ينشر الحرارة من اليمين نحو اليسار ويعارض بذلك انخفاض درجة الحرارة حسب نفس المبدأ.

لنحسب كمية الحرارة المتبادلة في حجم ثابت (درجة حرارة ثابتة طبعاً) من العلاقة التالية التي تعرف ΔQ_P كتغير للأنتالية :

$$\Delta Q_P = \Delta H = \Delta(E + PV) = \Delta Q_V + \Delta(PV)$$

ولكن $PV = T\sum_i N_i$ و

$$\Delta(PV) = T\sum_i \Delta N_i = -T\Delta n\sum_i \nu_i \qquad (3.17)$$

ومنه

$$\Delta Q_V = \Delta Q_P + T\Delta n\sum_i \nu_i \qquad (3.18)$$

لنحسب من العلاقة (3.17) تغير الحجم في ضغط ثابت وتغير حجم المزيج نتيجة تفاعل جرى في ضغط ودرجة حرارة ثابتين

$$\Delta V = -\frac{T}{P}\Delta n\sum_i \nu_i \qquad (3.19)$$

وهو تغير معدوم عندما يبقي التفاعل على عدد الجزيئات : $\sum_i \nu_i = 0$. أما عندما يكون التفاعل بين محاليل خفيفة فإننا نحسب تغير الحجم بالعلاقة $\Delta V = \frac{\partial \Delta\phi}{\partial P}$ ويأخذ ΔP من (3.14) لنجد أن

$$\Delta V = T\Delta n\frac{\partial \mathrm{Ln}K(P,T)}{\partial P} \qquad (3.20)$$

وهي علاقة أعم من العلاقة السابقة ولكنها تعود إليها عندما نأخذ العلاقة (3.7) بعين الاعتبار : $K(P,T) = P^{-\sum_i \nu_i} K_P(T)$

$$\frac{\partial \mathrm{Ln}K(P,T)}{\partial P} = \frac{1}{K(P,T)} X - \sum_i \nu_i P^{-\sum_i \nu_i - 1} K_P$$

$$= \frac{-\sum_i \nu_i}{P}$$

نستخلص من (3.20) نتائج مماثلة لما وصلنا إليه انطلاقاً من (3.16). لنفرض أن انخفاض الحجم يرافق التفاعل العفوي (اتحاد جزيئات غاز الهدروجين والأكسجين لتكوين الماء) بحيث ينخفض K

بارتفاع الضغط حسب (3.20) وانخفاض K ينشط هذا التفاعل العفوي من اليسار إلى اليمين. بينما يرافق ارتفاع الحجم التفاعل المعاكس : ينخفض K بانخفاض الضغط وينشط التفاعل من اليمين إلى اليسار. يعني تنشيط التفاعل العفوي كما رأينا في محاكمتنا لـ (3.16) انخفاض تركيز المواد البدائية الداخلة في التفاعل وارتفاع تركيز مواد النتاج وبالتالي انخفاضاً في الضغط الكلي يعارض ارتفاع الضغط الخارجي حسب مبدأ لوشاليه.

الفصل الخامس

نظرية النقل

1- التقريب الابتدائي 203
2- نظرية النقل 219
3- تطبيقات 232

الفصل الخامس: نظرية النقل

1. التقريب الابتدائي

1.1- الحالات الترموديناميكية خارج التوازن

اقتصرت معالجتنا في الفصول السابقة أو كادت على حالات التوازن الترموديناميكي، حيث تأخذ درجة الحرارة والضغط والكمون الكيميائي قيماً ثابتة، ودرسنا في الفصل الثالث على وجه الخصوص توزع ماكسويل للسرع وبولتزمان للوضع في حالة التوازن. ولذا فلم نعر أهمية إلى آلية التفاعلات المؤدية إلى التوازن، لكن أغلب المسائل الهامة في الفيزياء مسائل تخص حالات تبتعد بعداً يكبر أو يصغر عن حالة التوازن. إنها حالات خارجة عن التوازن. فانتقال الحرارة بين طرفي قضيب معدني أحدهما على تماس مع محم ساخن والآخر مع محم بارد، $T_1 \neq T_2$، سيرورة لا يتحقق شرط التوازن الترموديناميكي فيها وهي سيرورة هامة لأنها تعين ناقلية المعدن الحرارية وتتطلب بالتالي معرفة مقادير لم نتعرض لها بعد مثل احتمال الاصطدام بين جسيم محدد من النظمة الجهرية بجسيمات النظمة الأخرى أو المسافة التي يقطعها بين اصطدامين، الخ. يدخل في إطار مسائل النقل أيضاً تعيين الناقلية الكهربائية، أي تحديد عدد الإلكترونات أو الأيونات التي تمر عبر واحدة السطوح تحت تأثير حقل كهربائي. كما يدخل فيها تعيين مقاومة السائل، والمائع على وجه الخصوص، لحركة صفيحة فيه، أي تعيين لزوجته، الخ. سنعالج هذه المسائل المعقدة بإعطاء تقريبات خشنة في بادئ الأمر الغرض منها الإحاطة بمعطيات المسألة والحصول على قيم تقريبية للمقادير موضع الدراسة. نضع بعد ذلك المعادلة – وهي معادلة تفاضلية تكاملية – التي تقابل المسألة النظرية ونفتش عن حلول تقريبية لها أفضل من التقريبات الخشنة الأولى. ذلك أن كتابة معادلة ما جبرية كانت أم تفاضلية أم تفاضلية تكاملية لا تعني معرفة الحلول الصحيحة لها وهو ما يجعل من نظريات الاضطراب، نظريات إيجاد حلول تقريبية للمعادلة الفيزيائية، أحد أهم فروع الفيزياء.

لنلاحظ أن أغلب الحالات الخارجة عن التوازن التي سندرسها هي حالات مستقرة فالتيار الكهربائي الذي سيعين الناقلية الكهربائية تيار مستمر لا يتوقف على الزمن وحركة الصفيحة هي حركة منتظمة والسيرورة لا تتوقف على الزمن كذلك. لقد أشرنا منذ الفصل الأول عند وضعنا للفرضية الأولى في الميكانيك الإحصائي المؤدية إلى استقلال دالة التوزع ρ عن الزمن، $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$، أن استقرار التيار شرط لازم لوقوع التوازن ولكنه ليس كافياً؛ إن سيرورة الفعل الحراري بين طرفي قضيب معدني سيرورة مستقرة – لا يلعب

الفصل الخامس: نظرية النقل

1. التقريب الابتدائي

1.1- الحالات الترموديناميكية خارج التوازن

اقتصرت معالجتنا في الفصول السابقة أو كادت على حالات التوازن الترموديناميكي، حيث تأخذ درجة الحرارة والضغط والكمون الكيميائي قيماً ثابتة، ودرسنا في الفصل الثالث على وجه الخصوص توزع ماكسويل للسرع وبولتزمان للوضع في حالة التوازن. ولذا فلم نعر أهمية إلى آلية التفاعلات المؤدية إلى التوازن، لكن أغلب المسائل الهامة في الفيزياء مسائل تخص حالات تبتعد بعداً يكبر أو يصغر عن حالة التوازن. إنها حالات خارجة عن التوازن. فانتقال الحرارة بين طرفي قضيب معدني أحدهما على تماس مع محم ساخن والآخر مع محم بارد، $T_1 \neq T_2$، سيرورة لا يتحقق شرط التوازن الترموديناميكي فيها وهي سيرورة هامة لأنها تعين ناقلية المعدن الحرارية وتتطلب بالتالي معرفة مقادير لم نتعرض لها بعد مثل احتمال الاصطدام بين جسيم محدد من النظمة الجهرية بجسيمات النظمة الأخرى أو المسافة التي يقطعها بين اصطدامين، الخ. يدخل في إطار مسائل النقل أيضاً تعيين الناقلية الكهربائية، أي تحديد عدد الإلكترونات أو الأيونات التي تمر عبر واحدة السطوح تحت تأثير حقل كهربائي. كما يدخل فيها تعيين مقاومة السائل، والمائع على وجه الخصوص، لحركة صفيحة فيه، أي تعيين لزوجته، الخ. سنعالج هذه المسائل المعقدة بإعطاء تقريبات خشنة في بادئ الأمر الغرض منها الإحاطة بمعطيات المسألة والحصول على قيم تقريبية للمقادير موضع الدراسة. نضع بعد ذلك المعادلة – وهي معادلة تفاضلية تكاملية – التي تقابل المسألة النظرية ونفتش عن حلول تقريبية لها أفضل من التقريبات الخشنة الأولى. ذلك أن كتابة معادلة ما جبرية كانت أم تفاضلية أم تفاضلية تكاملية لا تعني معرفة الحلول الصحيحة لها وهو ما يجعل من نظريات الاضطراب، نظريات إيجاد حلول تقريبية للمعادلة الفيزيائية، أحد أهم فروع الفيزياء.

لنلاحظ أن أغلب الحالات الخارجة عن التوازن التي سندرسها هي حالات مستقرة فالتيار الكهربائي الذي سيعين الناقلية الكهربائية تيار مستمر لا يتوقف على الزمن وحركة الصفيحة هي حركة منتظمة والسيرورة لا تتوقف على الزمن كذلك. لقد أشرنا منذ الفصل الأول عند وضعنا للفرضية الأولى في الميكانيك الإحصائي المؤدية إلى استقلال دالة التوزع ρ عن الزمن، $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$، أن استقرار التيار شرط لازم لوقوع التوازن ولكنه ليس كافياً؛ إن سيرورة الفعل الحراري بين طرفي قضيب معدني سيرورة مستقرة – لا يلعب

الزمن دوراً مميزاً فيها – ولكنها ليست سيرورة توازن لاختلاف درجات الحرارة بين مختلف مقاطع القضيب المعدني، لوجود غراديان لدرجة الحرارة.

2.1– احتمال الاصطدام

لنفرض أن جزيئاً ما لم يصطدم بجزيء آخر حتى اللحظة t، ما هو احتمال وقوع اصطدام في الفترة الزمنية الواقعة بين t و $t+dt$؟ لقد أعطينا الجواب على ذلك في (1.§1.6) لأن هذا الاحتمال هو حالة خاصة من توزع بواسون الذي أعطانا احتمال وجود k حدثاً في الفترة الزمنية الواقعة بين t و $t+dt$.

نضع $k = 1$ في ((1.25).1) ونكتب الجواب على الشكل

$$P_1(t+dt) = \lambda e^{-\lambda t} dt \qquad (1.1)$$

لنذكر أننا وضعنا عدة فرضيات تتعلق بالحدث العشوائي (الاصطدام هنا) أوصلتنا إلى التوزع المذكور هي :

i) أن الاصطدامات في الفترة الزمنية $[t_0, t_1]$، $[t_1, t_2]$، ... متغيرات عشوائية مستقلة عن بعضها، أو بتعبير آخر أن الجزيء لا يحتفظ بأي ذاكرة عن اصطداماته السابقة عندما يصطدم من جديد؛

ii) أن عدد الاصطدامات لا يتوقف إلا على طول الفترة الزمنية التي نأخذها بعين الاعتبار، إنه متناسب طرداً معها؛

iii) أن احتمال الاصطدام أكثر من مرة في فترة زمنية قصيرة δt هو $\lambda\delta t$ – الاحتمال متناسب مع الزمن.

iiii) أن الاصطدام أكثر من مرة في فترة زمنية لامتناهية في الصغر $\delta t \to 0$ يتناهى إلى الصفر.

لقد أتاحت لنا هذه الفرضيات كتابة المعادلة التفاضلية لعدم الاصطدام في اللحظة t على الشكل

$$\frac{dP_0(t)}{dt} = \lim_{h\to 0}\frac{P_0(t+h) - P_0(t)}{h} = \lim_{h\to 0}\frac{P_0(t)P_0(h) - P_0(t)}{h}$$

إن $P_0(h) = 1 - \lambda h$ ومنه

$$\frac{1}{P_0}\frac{dP_0}{dt} = -\lambda \quad \text{و} \quad P_0(t) = e^{-\lambda t} \qquad (1)$$

كتبنا كذلك المعادلة التفاضلية من أجل عدد ما k من الاصطدامات، وعلى وجه الخصوص من أجل $k = 1$

$$\frac{dP_1}{dt} = \frac{P_1(t+dt) - P_1(t)}{dt} = -\lambda P_1 + \lambda P_0 \qquad (2)$$

ولكن $P_1(t)=0$ (لم يقع أي اصطدام حتى اللحظة t)؛ ومنه بوضع (1) في (2)، العلاقة (1.1).

لنلاحظ أنه من الممكن الحصول على (1.1) مباشرة انطلاقاً من (1) ومن (iii) : إن احتمال وقوع الاصطدام في اللحظة $t+dt$ هو جداء احتمال عدم وقوع أي اصطدام حتى اللحظة t وهو $e^{-\lambda t}$ باحتمال وقوع اصطدام في الفترة $[t, t+dt]$ وهو λdt. نرمز لهذا الاحتمال من الآن فصاعداً بـ $P(t)dt$ ونكتب (1.1) على الشكل

$$P(t)dt = P_0(t)\lambda dt = e^{-\lambda t}\lambda dt \qquad (1.1)'$$

لنلاحظ أيضاً أن $P(t)dt$ منظم للواحد

$$\int_0^1 P(t)dt = \int_0^\infty e^{-\lambda t}\lambda dt = \int_0^\infty e^{-y}dy = 1$$

لنحسب الآن وسطي الزمن بين اصطدامين، يطلق عليه اسم زمن الاصطدام أو زمن الارتخاء ويرمز له بـ τ

$$\tau = \langle t\rangle = \int_0^\infty P(t)tdt = \int_0^\infty e^{-\lambda t}\lambda tdt$$

$$\tau = \frac{1}{\lambda}\int_0^\infty e^{-y}ydy = -\frac{1}{\lambda}\int_0^\infty de^{-y}ydy = \left[e^{-y}y\right]_0^\infty\!{}^{=0} + \frac{1}{\lambda}\int_0^\infty e^{-y}dy \qquad (1.2)$$

إن احتمال الاصطدام (كثافة الاحتمال λ) في واحدة الزمن تابع لسرعة الجزيء، $\lambda=\lambda(v)$ وبالتالي فإن زمن الاصطدام تابع لـ v كذلك ولذا يمكننا تعريف المسافة الوسطية التي يقطعها الجسيم بين اصطدامين بالعلاقة

$$\ell = \tau(v)v \qquad (1.3)$$

تعريف 1 :

يطلق على ℓ، المسافة الوسطية التي يقطعها الجسيم بين اصطدامين، اسم المسار الحر الوسطي mean free path.

وهكذا نكون قد حددنا خواص الغاز إما بزمن الاصطدام أو بالمسار الحر الوسطي لجزيئاته ذات السرعة الوسطية $\langle v\rangle$.

لنلاحظ أن العلاقة (1) لم تعد صحيحة عندما تتوقف كثافة الاحتمال λ على الزمن، أي عندما تتغير السرعة تغيراً محسوساً في زمن dt من رتبة $\frac{1}{\lambda}$: $\frac{dv}{dt}$ ~ $\Delta\lambda$ نكتب عندئذ العلاقة الأولى في (1) على الشكل

$$\frac{1}{P_0}\frac{dP_0}{dt} = -\lambda(t)$$

$$P_0(t) = e^{-\int_0^t\lambda(t')dt'}$$

ونأخذ '(1.1) الشكل الأعم

$$P(t)dt = e^{-\int_0^t \lambda(t')dt'}\lambda(t)dt \qquad (1.4)$$

لننظر الآن إلى العلاقة بين احتمال الاصطدام λ والمقطع الفعال σ. عرفنا المقطع الفعال التفاضلي في (3.§2) بأنه نسبة عدد الجسيمات المتبعثرة في واحدة الزمن نتيجة اصطدامها بهدف ثابت على تدفق الجسيمات الواردة (عدد الجسيمات الواردة في واحدة الحجوم (كثافتها) ν مضروباً بسرعتها v) والتدفق هو في واحدة الزمن تعريفاً.

$$d\sigma = \frac{d\nu'}{\nu(v)v} \qquad (1.5)$$

ومنه عدد الجسيمات المتبعثرة نتيجة الاصطدام بهدف واحد

$$d\nu' = \nu(v)vd\sigma$$

وعدد الجسيمات المتبعثرة نتيجة الاصطدام بـ n هدفاً (عدد الجسيمات الهدف في واحدة الحجوم) هو

$$nd\nu'$$

وكثافة الاحتمال هو عدد الجسيمات المتبعثرة مقسوماً على عدد الجسيمات الواردة

$$dP = \frac{nd\nu'}{\nu}$$

حسبنا في ((3.(2.9) و ((3.(2.11) عدد الجسيمات الواردة والمتبعثرة بدليل السرعة النسبية للجسيمات المتصادمة $\bar{v} = \bar{v}_1 - \bar{v}_2$ والكتلة المختصرة $\frac{m}{2}$. إن n و ν متساويان في هذه الحالة واحتمال اصطدام الجزيء ذي السرعة $\bar{v}_1$ هو حسب ((3.(2.12)

$$\lambda = \int dP = \nu' = \frac{N}{V}\frac{\pi}{2}\left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{4T}}\sigma v^3 dv \qquad (1.6)$$

إن σ تابعة للمتجهة $\bar{v}$: $\sigma(\bar{v}) = \int\sigma(\theta,\varphi)d\Omega$. لنفرض أنه من الممكن إعطاءها قيمة وسطية σ_0 وإخراجها من تحت إشارة التكامل. إن التكامل هو القيمة الوسطية للسرعة $|\bar{v}|$ لجسيم كتلته الكتلة المختصرة $\frac{m}{2}$. نكتب λ عندئذ على الشكل

$$\lambda = n\sigma_0\langle|\bar{v}|\rangle \qquad (1.7)$$

والمسار الحر الوسطي (سنكتب للتبسيط بدون إشارة المتجهة والقيمة المطلقة)

$$\ell = \tau\langle v_1\rangle = \frac{\langle v_1\rangle}{\langle v\rangle}\frac{1}{n\sigma_0} \qquad (1.8)$$

حيث النسبة $\frac{\langle v_1\rangle}{\langle v\rangle}$، نسبة القيمة الوسطية لسرعة الجزيء إلى القيمة الوسطية للسرعة النسبية، قريبة من الواحد؛ ذلك أننا عندما نأخذ القيمة الوسطية لـ

$$v^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 \cdot v_2$$

فإن $\langle v_1 \cdot v_2 \rangle = 0$ لأن الزاوية بين المتجهتين تأخذ كل القيم بين 0 و π ولا يبقى إلا

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle \simeq 2\langle v_1 \rangle^2$$

نهمل الانحراف التربيعي الوسطي ونكتب $\langle v^2 \rangle = \langle v \rangle^2$

$$\langle v \rangle \simeq \sqrt{2}\langle v_1 \rangle$$

وبالتالي

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma_0} \qquad (1.8)'$$

تعطينا $(1.8)'$ قيمة تقريبية مقبولة للمسار الحر الوسطي. إن عدد الجزيئات في وحدة الحجوم ودرجة الحرارة العادية ($300°K$) والضغط الجوي 10^6دنية/سم^2 لغاز كامل هو

$$n = \frac{P}{kT} = \frac{10^6}{(1,4\cdot10^{-16})300} = 2,4\cdot10^{19}/\text{سم}^3$$

وأخذ نصف قطر الجزيء $a \simeq 10^{-8}$ سم نجد أن $\sigma \simeq 12\cdot10^{-16}$ سم^2

$$\ell \simeq 3\cdot10^{-5}\text{سم}$$

وهو أكبر بـ 10^3 من قطر الجزيء وهكذا فالاصطدامات نادرة واحتمال وقوع اصطدام أكثر من جزيئين في آن واحد ضعيف جداً. ومن جهة أخرى فإن توزع الاحتمالات بالتساوي بين درجات الحرية يبين أن $\left(\langle v^2 \rangle\right) = \frac{3kT}{m}$ وجذره من أجل جزيء الآزوت حيث $m = \frac{28}{N_a}$، حيث N_a عدد آفوغادرو، هو

$$\langle v^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \langle v \rangle = 5\cdot10^4 \frac{\text{سم}}{\text{ثانية}}$$

وبالتالي فإن زمن الارتخاء هو

$$\tau \cong \frac{\ell}{\langle v \rangle} = 6\cdot10^{-10}\ \text{ثانية}$$

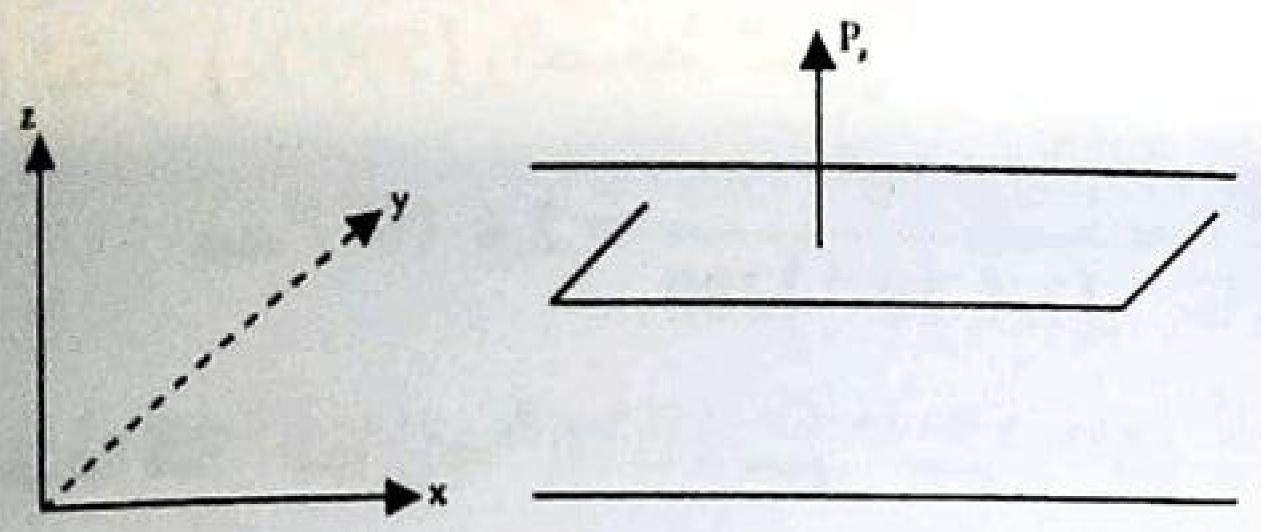
3.1- اللزوجة

لنلق في البداية نظرة على القوة المؤثرة على عنصر حجم من سائل ما خارج حالة التوازن ولنأخذ هذا الحجم على شكل مكعب أضلاعه موازية لنظمة محاور متعامدة. إن القوى المؤثرة على وجهين متقابلين من هذا الحجم متساوية ومتعاكسة بالإشارة (تساوي الفعل ورد الفعل)؛ يبقى إذاً ثلاث قوى : تلك المطبقة على الوجه الموازي للمستوي yz والتي تعمل زاوية مختلفة عن الصفر مع العمودي Ox على هذا الوجه – الزاوية مختلفة عن الصفر خارج حالة التوازن –، نرمز لها بـ P_x ولمساقطها على المحاور الثلاثة بـ P_{xx}، P_{xy}، P_{xz}؛ ونرمز على نفس النحو بـ P_y للقوة المطبقة على الوجه الموازي للمستوي zx لمساقطها بـ P_{yx}، P_{yy}، P_{yz}، وأخيراً بـ P_z للقوة المطبقة على الوجه الموازي للمستوي xy ولمساقطها بـ P_{zx}، P_{zy}،

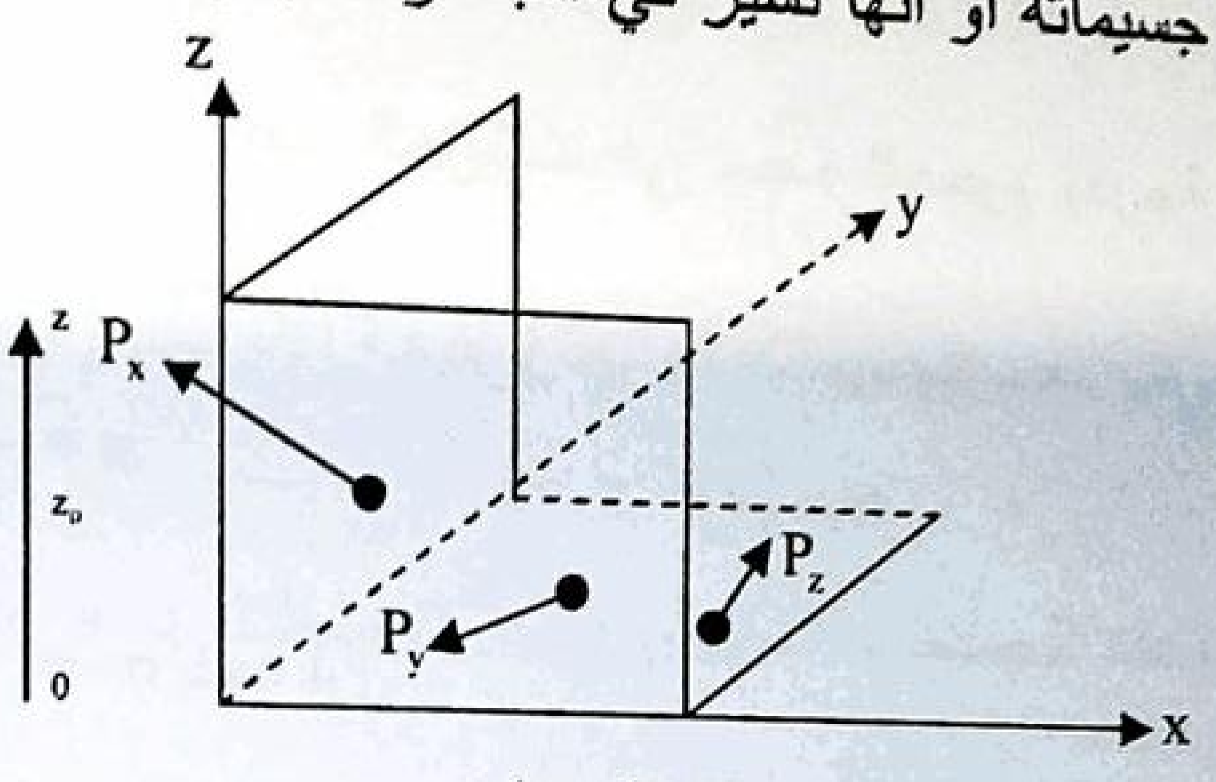
، P_{zz}، الشكل.1a. وهكذا فإن تحديد هذه القوى يكافئ تحديد تسعة عناصر، مصفوفة بثلاثة أسطر وثلاثة أعمدة أي تحديد تانسور [1] من الرتبة الثانية

$$\begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix} \qquad (1.9)$$

لنتصور الآن السائل في حالة التوازن الترموديناميكي : إنه في حالة التوازن الميكانيكي، لا تتحرك جسيماته أو أنها تسير في اتجاه واحد بسرعة ثابتة – حركة مستقيمية منتظمة – باتجاه Ox، الشكل.1b،



الشكل.1b

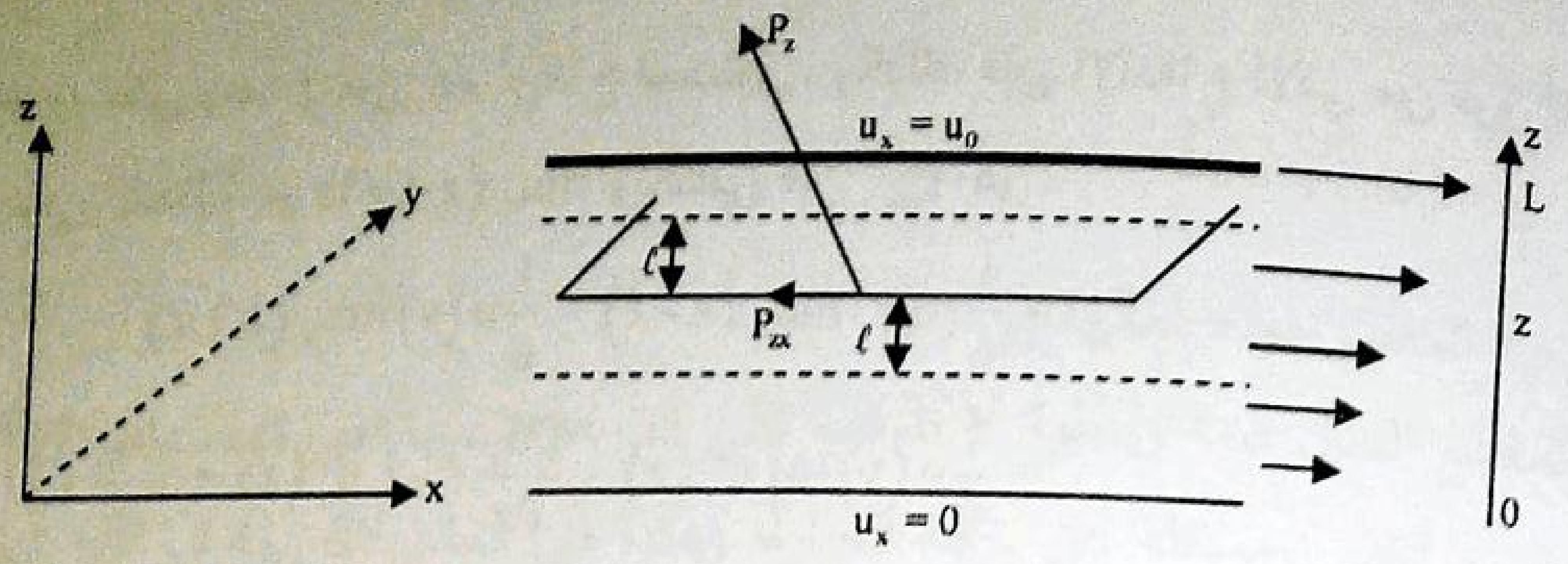


الشكل.1a

ولنتخيل مستوياً موازياً لـ xy على ارتفاع z_0 عن قاع حاوية السائل. إن P_Z في هذه الحالة عمودي على المستوي ومسقطيه P_{zx} و P_{zy} معدومان و $|P_Z|$ هو الضغط الذي يمارسه السائل تحت المستوي Z_0 على السائل فوق هذا المستوى وبالعكس. إنه في واقع الأمر الضغط الوسطي $\langle P \rangle$ للسائل. لكن الأمر يختلف عندما لا يكون السائل في حالة التوازن، عندما لا تسير كل جزيئاته بنفس السرعة. يكفي للحصول على تغيير السرعة باتجاه x وجعلها تابعة للارتفاع عن القاع $z = 0$ وضع صفيحة موازية لـ xy على ارتفاع $z = L$ وتحريكها باتجاه Ox بسرعة ثابتة u_0. لنفرض أن L هو سقف حاوي السائل لتبسيط الأمور. ستجر الصفيحة في حركتها طبقات السائل العليا القريبة منها ولكن تأثيرها يضعف شيئاً فشيئاً وينعدم كلياً من أجل الطبقات القريبة من القاع؛ وهكذا فإن للسائل سرعة جر تتراوح بين الصفر من أجل $z = 0$ و u_0 من أجل $z = L$. إنها سرعة وسطية لا تتوقف على الزمن وتتغير بشكل متصل بين $z = 0$ و $z = L$. هناك إذاً مسقط لـ P_Z (الذي لم يعد عمودياً على xy) على Ox هو P_{zx} وهي القوة المسؤولة عن تغير سرعة الجر، عن غراديان سرعة الجر، الشكل.2، وتنعدم بانعدام u_0 التي تعيدنا إلى حالة التوازن.

---

[1] لنشر بالمناسبة أن الجداء التانسوري للفضاءات المتجهية الذي عرفناه في المجلد الأول هو تعميم لتعريف القوة بهذه المساقط التسعة وأن كلمة تانسور، التي لم نترجمها لانعدام الصلة بين المفهوم الرياضي والمنشأ الفيزيائي للمفهوم، تعني المؤتر – وهي القوة التي تشد السائل خارج الوجه عندما تكون موجبة أو تضغطه عندما تكون سالبة وتسمى عندئذ إجهاد (Stress).



الشكل.2

إن أبسط علاقة يمكن تصورها بين $\frac{\partial u}{\partial z}$ و P_{zx} هي العلاقة الخطية – أول حد لنشر P_{zx} كسلسلة بقوى $\frac{\partial u_x}{\partial z}$. نكتب هذه العلاقة على الشكل

$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \qquad (1.10)$$

تعريف 2 :

يطلق على مثل التناسب في (1.10)، η اسم معامل اللزوجة.

إن الدالة $\frac{\partial u_x}{\partial z}$ موجبة ومسقط التانسور P_{zx} تعريفاً هو القوة التي يطبقها السائل الواقع تحت مستو ما z على السائل الواقع فوقه لإبطاء حركته وهكذا فـ $P_{zx} < 0$ و $\eta > 0$. أبعاد هذا المعامل هي أبعاد ضغط مضروبة بـ L ومقسومة على LT^{-1} فهي إذاً $[M][L]^{-1}[T]^{-1}$. وعلاقة التناسب التي كتبناها بين الضغط P_{zx} و غراديان السرعة محققة بشكل جيد تجريبياً عندما لا يكون الغراديان كبيراً (عندما تتغير السرعة ببطء بدليل z).

سنحسب η من أجل غاز مخلخل وليكن n عدد جزيئات الغاز في واحدة الحجوم؛ سنقبل في تقريب أولي أن عدد الجزيئات التي تتجه سرعتها الوسطية في اتجاه Oz هو ثلث هذا العدد وأن نصف هذا العدد يتجه نحو الأعلى والنصف الآخر نحو الأسفل أي أن $\frac{1}{6}n\langle v\rangle$ جزيئاً يجتاز واحدة السطوح في واحدة الزمن في كل من الاتجاهين ويحملان نفس الاندفاع الخطي الوسطي في حال التوازن أما في حال وجود غراديان للسرعة $\frac{\partial u_x}{\partial z}$ فإن اندفاعيهما مختلفان. يبطئ الاندفاع mu_x الآتي من تحت المستوي (الذي حددناه بـ z) حركة الجسيمات التي فوقه بينما يسرع الاندفاع الآتي من فوق المستوى حركة الجسيمات التي تحته والفرق بينهما، شرط أن يقعا في نفس اللحظة، هو القوة المطبقة على واحدة السطوح في واحدة الزمن أي الضغط P_{zx}. إن الاندفاع الآتي من تحت المستوي الذي يصل z في لحظة ما هو $mu_x(z-\ell)$ حيث ℓ المسار الحر الوسطي. إنه اندفاع الجزيء الذي وقع اصطدامه الأخير مع

الجزيئات الأخرى على بعد ℓ من z، ارتفاع المستوي. وكذلك فإن الاندفاع الآتي من فوق المستوي الذي يصل z في نفس اللحظة هو $mu_x(z+\ell)$ وبالتالي فإن P_{zx} هو

$$P_{zx} = \frac{1}{6}n\langle v\rangle mu_x(z-\ell) - \frac{1}{6}n\langle v\rangle mu_x(z+\ell)$$
$$= \frac{1}{6}n\langle v\rangle m\left[u_x(z) - \frac{\partial u_x}{\partial z}\ell - \left(u_x(z) + \frac{\partial u_x}{\partial z}\ell\right)\right]$$
$$= \frac{1}{6}n\langle v\rangle m\cdot\left(-2\ell\frac{\partial u_x}{\partial z}\right)$$

ومنه

$$\eta = \frac{1}{3}n\langle v\rangle m\ell \qquad (1.11)$$

إن توقف η على المقادير n، $\langle v\rangle$، m و ℓ صحيح بصورة عامة ولكن المعاملات مختلفة عندما نتوخى الحذر في حساباتنا ولا نكتفي بهذا التقريب الخشن الذي استعملناه. لنبدل في هذه العلاقة ℓ بقيمتها التقريبية في '(1.8) و $\langle v\rangle$ بقيمتها $\sqrt{\frac{8T}{\pi m}}$ ((1.21).3)

$$\eta = \frac{2}{3\sigma_0}\sqrt{\frac{mT}{\pi}} \qquad (1.11)'$$

تبين هذه العلاقة أن اللزوجة التي تعيق حركة الصفيحة مستقلة عن ضغط الغاز وهو أمر طبيعي وإن لم يكن متوقعاً للوهلة الأولى ذلك أن ارتفاع الضغط مثلاً يزيد من عدد الجزيئات في واحدة الحجوم ويرتفع في آن واحد الاندفاع mu_x الآتي من جانبي الصفيحة ولكن المسار الحر الوسطي '(1.8) المتناسب عكساً مع n ينخفض بنفس النسبة ويبقى معامل اللزوجة المعطى بـ (1.11) بدون تغيير.

ملاحظات :

1- فرضنا أن الغاز مخلخل بحيث لا تقع اصطدامات بين أكثر من جزيئين في آن واحد، إلا أنه من الضروري في الوقت نفسه أن يكون مكثفاً بما فيه الكفاية لكي يكون المسار الحر الوسطي صغيراً أمام أبعاد الحاوي، أمام L، أصغر بعد خطي للحاوي. وإلا فسيتناهى معامل اللزوجة للصفر (الخواء التام). ويجب، عندما يكون المسار الحر الوسطي من رتبة L، أخذ احتمال اصطدام الجزيئات بجدران الحاوي بعين الاعتبار بأن نكتب احتمال الاصطدام بين الجزيئات وبجدران الحاوي على الشكل

$$\lambda_0 = \lambda + \lambda'$$

حيث λ احتمال اصطدام جزيئين ويساوي $\frac{\langle v\rangle}{\ell}$ و 'λ احتمال الاصطدام بجدارن الحاوي ويساوي $\frac{\langle v\rangle}{L}$

ومنه المسار الحر الوسطي ℓ_0 الذي يأخذ الاصطدام بجدار الحاوي بعين الاعتبار

$$\frac{\langle v\rangle}{\ell_0} = \frac{\langle v\rangle}{\ell} + \frac{\langle v\rangle}{L}$$

وحسب '(1.8)

$$\frac{1}{\ell_0} = \sqrt{2} n \sigma_0 + \frac{1}{L}$$

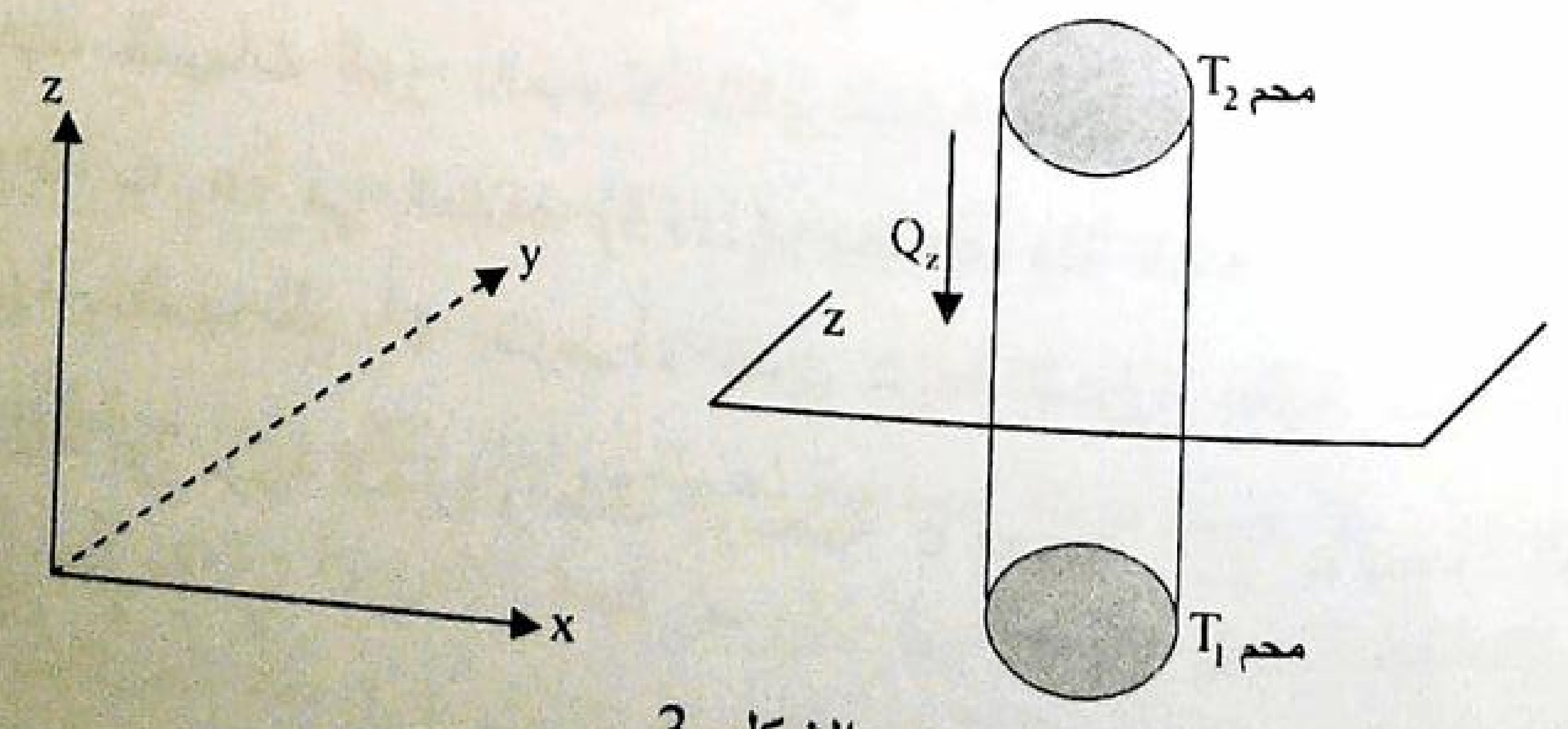
ويجب وضع ℓ_0 المعطى بهذه العلاقة في (1.11).

2- أعطينا للمقطع الفعال قيمة وسطية لا تتوقف على السرعة النسبية هي المقطع الفعال لتصادم كرات صلبة متناسبة مع القطر ومستقلة عن درجة الحرارة؛ وهكذا فإن معامل اللزوجة في هذا التقريب متناسب مع $T^{1/2}$ حسب '(1.11) الناتج عن تناسبه مع القيمة الوسطية لسرعة الجزيء. لكن أخذ تابعية σ_0 للسرعة النسبية وبالتالي لدرجة الحرارة خاصة في درجات الحرارة المنخفضة، حيث يغلب التبعثر الناتج عن الطاقة الكامنة السالبة (التجاذب) على التنابذ بين الكرات الصلبة، يعدل قوة درجة الحرارة المتناسبة مع η لتصبح على الشكل $\eta \sim T^{0,7}$

3- لنلاحظ أخيراً أن لزوجة الغاز تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة ولكن ذلك لا ينطبق على الموائع حيث ينخفض معامل اللزوجة بسرعة عندما ترتفع درجة الحرارة إذ لا يصح حساب نقل الاندفاع الذي أوصلنا إلى (1.11). إن جزيئات المائع قريبة جداً من بعضها بعضاً وينتقل الاندفاع عبر المستوي z نتيجة تفاعل الجزيئات فيما بينها على طرفي المستوي إضافة إلى الاندفاع الذي يعبر المستوي في الاتجاهين كما في حال الغاز.

4.1- الناقلية الحرارية

لا تختلف محاكمة الناقلية الحرارية عن محاكمتنا للزوجة سوى بالقول بوجود غراديان حرارة – أي غراديان طاقة – في هذه الحالة يحل محل غراديان السرعة. لتكن لدينا إذاً مادة ما متجانسة في حاوية كما في المثال السابق على تماس مع محمين أحدهما في درجة الحرارة T_1 (المقابل لـ $u_x = 0$ في المثال السابق) والآخر في درجة الحرارة T_2 (المقابل لـ $u_x = u_0$) $T_2 > T_1$ تتدفق الطاقة الحرارية في الاتجاه السالب عبر مستو ما يحدده الراقم z ، الشكل.3.



الشكل.3

ونرمز بـ Q_z إلى هذا التدفق (كمية الطاقة التي تعبر واحدة السطح z في واحدة الزمن) ونكتب كما في (1.10)

$$Q_z = -\chi \frac{\partial T}{\partial z} \qquad (1.12)$$

تعريف 3 :

نطلق على χ اسم معامل الناقلية الحرارية.

نحسبه كما فعلنا في حساب P_{zx}

$$Q_z = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \left(\varepsilon(z-\ell) - \varepsilon(z+\ell) \right)$$

حيث ε هي طاقة الجزيء التابعة لـ T طبعاً، ومنه

$$Q_z = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \cdot \left(-2\ell \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right) = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle \ell \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z}$$

إن $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$ هو تعريفاً حرارة الجزيء النوعية c ومعامل الناقلية الحرارية هو إذاً

$$\chi = \frac{1}{3} n \langle v \rangle c \ell \qquad (1.13)$$

نبدل ℓ و $\langle v \rangle$ بقيمتيهما كما فعلنا في الانتقال من (1.11) إلى '(1.11) لنجد أن

$$\chi = \frac{2c}{3\sigma_0} \sqrt{\frac{T}{\pi m}} \qquad (1.13)'$$

الفارق الوحيد بين المعاملين η و χ هو إحلال c في المعامل الثاني محل m في المعامل الأول

$$\frac{\chi}{\eta} = \frac{c}{m} \qquad (1.14)$$

نرى من التعريفين (1.10) و(1.12) أن أبعاد η هي $[M][L]^{-1}[T]^{-1}$ وأبعاد χ هي $[L]^{-1}[T]^{-1}$ وهو ما نتحقق منه في أي من العلاقات الثلاث.

لنلاحظ أن n في هذا التقريب الخشن هو عدد جزيئات الغاز ولذا فإنه لا ينطبق على الأجسام الصلبة. ذلك أن نقل الحرارة في الأجسام الصلبة العازلة يتم عبر اهتزازات الشبكات البلورية ونعني حركاتها الموجية التي يربط بها ميكانيك الكم شبه جسيمات هي الفونونات Phonons، جسيمات الصوت على غرار ربطه الفوتونات، جسيمات النور بالموجات الكهرطيسية (الضوئية). يجب بالتالي وضع عدد هذه الجسيمات، ولنرمز له بـ n_p، في العلاقة (1.13). يحسب هذا العدد في إطار الإحصاء الكمومي (إحصاء البوزونات) ويتناسب مع T^3 بشرط ألا تكون درجة الحرارة عالية. سرعة الفونون $\langle v \rangle_p$ هي سرعة الصوت المستقلة عن درجة الحرارة والطاقة الوسطية ε بحدود T و c بحدود الواحد ($c = \frac{3}{2}$ من أجل الغاز) وهكذا فإن $\chi \sim T^3$.

أما في الأجسام المعدنية فتوجد إلكترونات بعيدة بقدر كاف عن نواة الجزيء الذي تنتمي إليه بحيث تتعادل قوى الجذب التي تمارسها عليها النويات المحيطة بها وتصبح غير خاضعة لأي قوة. إن هذه الإلكترونات الحرة هي التي تنقل الحرارة كما تنقل الكهرباء ولذا تسمى إلكترونات التوصيل Conduction. لا يمكن للشبكات البلورية الكاملة – التي لا يوجد عيب في دوريتها – أن تبعثر الإلكترونات الحرة؛ إن ما يبعثرها هو عيوب الشبكة وعلى وجه الخصوص وجود الشوائب Impurities. يحسب عدد هذه الشوائب في إطار الإحصاء الكمومي، ولنرمز له بـ n_i. يبرهن أن $nc \sim T$ ، $\ell \sim n_i^{-1}$ مستقل عن درجة الحرارة وسرعة الإلكترونات كذلك مستقلة عن درجة الحرارة (في إحصاء الفيرميونات) وبالتالي فإن

$$x_i \sim T \qquad (1.15)$$

هذا في درجات الحرارة المنخفضة، أما عندما ترتفع درجة الحرارة – على ألا تكون عالية – فستغلب الناقلية بواسطة الفونونات : $\ell \sim n_p^{-1} = T^{-3}$ و $nc \sim T$ ومنه

$$x_p \sim T \cdot T^{-3} = T^{-2} \qquad (1.16)$$

عندما تتبعثر الإلكترونات بشكل مستقل عن طريق الشوائب أو عن طريق الفونونات فإننا نحسب المقاومية Resistivity (وهي مقلوب الناقلية) بجمع مقلوب الحدين السابقين

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{x_i} + \frac{1}{x_p} = \frac{a}{T} + bT^2 \qquad (1.17)$$

حيث a و b مقداران ثابتان والعلاقة (1.17) محققة تجريبياً.

5.1- الانتشار الذاتي Self diffusion

لنفرض أن لدينا في غاز ما جزيئات لا تتميز عن الجزيئات الأخرى المتطابقة معها إلا بصفات لا تأثير لها على خواصها الجماعية، على سرعتها الوسطية أو احتمال اصطدامها أو مسارها الحر الوسطي، الخ. لتكن هذه الصفات على سبيل المثال نشاط نواياتها الإشعاعية ولنفرض أن هذه الصفات رصودة. ليكن n_1 العدد الوسطي لهذه الجزيئات في واحدة الحجوم. لا يتوقف هذا العدد على وضع الجزيئات داخل الغاز عندما يكون في حالة التوازن. ويتوزع كيفية الجزيئات توزعاً متجانساً في كل الحجم. أما خارج حالة التوازن لهذا الصنف من الجزيئات فإن التوزع غير متجانس ولنفرض أن n_1 تابع، كما في الحالات السابقة التي درسناها إلى الراقم z : $n_1 = n_1(z)$ هذا في حين يبقى العدد الوسطي لكل الجزيئات في واحدة الحجوم، n ثابتاً. ولا توجد حركة جماعية لجزيئات الغاز ككل وإنما حركة لصنف الجزيئات ذي الصفات الخاصة (النشاط النووي الإشعاعي) ترفع من قيمة الأنتروبية وتؤدي إلى التوازن : إلى التوزع المتجانس لـ n_1. لتكن $\bar{J}$ كثافة تيار الجزيئات المعينة بالدليل 1 : عدد الجزيئات المتدفقة عبر واحدة

السطوح في واحدة الزمن، $n_1\bar{v}$. يهمنا هنا مسقط هذا التدفق على المحور Oz – عدد الجزيئات المتدفقة عبر واحدة السطوح للمستوى xy ونعرفه كما في الحالتين السابقتين بـ

$$J_z = -D\frac{\partial n_1}{\partial z} \quad (1.18)$$

تعريف 4 :

يطلق على D في (1.18) اسم معامل الانتشار الذاتي $D > 0$.[2]

وضعناه على هذا الشكل بحيث تتدفق الجزيئات نحو الأسفل عندما يكون $\frac{\partial n_1}{\partial z} > 0$ وتسعى إلى مساواة التركيز بين طرفي المستوي xy .

لننظر إلى تغير n_1 في حجم ما Sdz مع الزمن، إنه الفرق بين ما خرج من هذا الحجم وما دخل إليه في واحدة الزمن

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_1 Sdz) = \frac{\partial n_1}{\partial t}Sdz = SJ_z(z) - SJ_z(z+dz)$$

ومنه

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{\partial J_z}{\partial z}$$

ويأخذ (1.18) بعين الاعتبار

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2} \quad (1.19)$$

هذه هي معادلة الانتشار وهي معادلة تفاضلية جزئية من الدرجة الأولى بـ t والثانية بالبعد الخطي z.

نحسب J_z كما في الحالتين السابقتين لتعيين قيمة D لنجد أن

$$J_z = \frac{1}{6}\langle v\rangle\left[n_1(z-\ell) - n_1(z+\ell)\right]$$

ومنه

$$D = \frac{1}{3}\langle v\rangle\ell \quad (1.20)$$

أو بتبديل ℓ و $\langle v\rangle$ بقيمتيهما في '(1.8) و ((1.21).3) وكتابة n بدليل الضغط من أجل غاز كامل

$$P = \frac{N}{V}T = nT$$

$$D = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{T^3}{\pi m}} \cdot \frac{1}{P\sigma_0} \quad (1.20)'$$

---

[2] يمكن دراسة الانتشار بصورة عامة من أجل جزيئات من نوعين مختلفين كالانتشار المتبادل بين جزيئات الهليوم وذرات الآرغون ولكن المسألة معقدة.

و $D \sim T^{3/2}$ في ضغط معين بفرض أن σ_0 مستقلة عن درجة الحرارة (اصطدام كرات قاسية) إن أبعاد D هي $[L]^2[T]^{-1}$ كما ترينا العلاقات السابقة بدءاً بـ (1.18). تعطي نتائج قياس D من أجل جزيء الأزوت والضغط الجوي العادي $D = 0{,}165$ سم^2/ثانيــة.

تبين مقارنة (1.20) مع معامل اللزوجة (1.11) أن

$$\frac{D}{\eta} = \frac{1}{nm} = \frac{1}{\rho}$$

حيث ρ كثافة كتلة الغاز؛ أما التجربة فتعطي لـ $\left(\frac{D\rho}{\eta}\right)$ قيمة تتراوح بين 1,3 و 1,5 عوضاً عن 1 الذي تعطيه حساباتنا التقريبية.

سنعالج مسألة إيجاد معامل الانتشار من وجهة نظر معادلة الانتشار نظراً لأهمية هذه المعادلة: لنفرض أننا نضخ في واحدة السطوح في المستوى $z = 0$ واللحظة t_0 عدداً N_1 من صنف الجزيئات التي ندرس انتشارها. لدينا من انحفاظ هذه الكمية

$$N_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} n_1(z,t)\,dz$$

وبالتالي فإن القيمة الوسطية لـ z^2 في اللحظة t هي $\frac{n_1(z,t)}{N_1}$ احتمال وجود الجزيء في المستوى z واللحظة t هو

$$\langle z^2(t)\rangle = \frac{1}{N_1}\int_{-\infty}^{+\infty} z^2 n_1(z,t)\,dz$$

نحصل من معادلة الانتشار على مشتق $\langle z^2(t)\rangle$ بالنسبة لـ t

$$\frac{\partial\langle z^2(t)\rangle}{\partial t} = \frac{1}{N_1}\int_{-\infty}^{+\infty} z^2\frac{\partial n_1(z,t)}{\partial t}dz = \frac{D}{N_1}\int_{-\infty}^{+\infty} z^2\frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2}dz$$

نكامل الحد الأخير بالتجزئة

$$\int z^2\frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2}dz = \left[z^2\frac{\partial n_1}{\partial z}\right]_{-\infty}^{+\infty} - 2\int_{-\infty}^{+\infty} z\frac{\partial n_1}{\partial z}dz$$

والحد المكامل يساوي الصفر لأن n_1 و $\frac{\partial n_1}{\partial z}$ يساويان الصفر في اللانهاية، وكذلك الأمر عندما نكامل الحد الأخير في هذه العلاقة بالتجزئة، فالحد المكامل $-2[zn_1]_{-\infty}^{+\infty}$ يساوي الصفر ليبقى أخيراً

$2\int n_1 dz = 2N_1$ و

$$\frac{\partial\langle z^2(t)\rangle}{\partial t} = 2D \tag{1.21}$$

وبالمكاملة وأخذ الشروط البدائية بعين الاعتبار $z = 0$ من أجل $t = 0$

$$\langle z^2(t)\rangle = 2Dt \qquad (1.21)'$$

علينا الآن أن نحسب هذه القيمة الوسطية بأن ننظر إلى الانتشار كحركة عشوائية للجزيئات من الصنف الذي يهمنا تصل إلى النقطة z بعد اصطداماتها المتتالية (المستقلة عن بعضها) مع الجزيئات الأخرى. ليكن ζ_i مسقط المسافة المقطوعة بين اصطدامين على المحور Oz ولنفرض أن الجزيء قد انطلق من النقطة $z = 0$ وليكن في الوضع z بعد N انتقال

$$z = \sum_{i=1}^{N} \zeta_i$$

والقيمة الوسطية لـ z^2 هي

$$\langle z^2 \rangle = \sum_i \langle \zeta_i^2 \rangle + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \langle \zeta_i \zeta_j \rangle$$

إن كل حد من المجموع الثاني معدوم نظراً للاستقلال الإحصائي. $\langle \zeta_i \rangle = 0$ لأن احتمال الانتقال نحو الأعلى يساوي لاحتمال الانتقال نحو الأسفل؛ و $\langle z \rangle = 0$ كذلك. إن $\langle \zeta_i^2 \rangle$ هي ذاتها من أجل كل الانتقالات، نرمز لها بـ $\langle \zeta^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \langle t^2 \rangle$ ولدينا

$$\langle z^2 \rangle = N \langle v_z^2 \rangle \langle t^2 \rangle$$

نفرض أن القيم الوسطية لمربع السرعة متساوية في كل الاتجاهات كما فعلنا حتى الآن في تقريباتنا المتتالية $\langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$ ونحسب $\langle t^2 \rangle$ بدليل (1.1) حيث $\lambda = \frac{1}{\tau}$ (τ زمن الارتخاء، الزمن الفاصل بين اصطدامين) :

$$\langle t^2 \rangle = \int_0^\infty \tau^{-1} e^{-\frac{t}{\tau}} t^2 dt$$

نضع $u = \frac{t}{\tau}$ ونأخذ بعين الاعتبار أن $\int_0^\infty e^{-u} u^2 du = 2$ (الهامش 1 من الفصل الثالث) فنجد

$$\langle t^2 \rangle = 2\tau^2$$

وأخيراً بملاحظة أن عدد الانتقالات N هو $\frac{t}{\tau}$ نحصل على القيمة الوسطية لـ $\langle z^2 \rangle$

$$\langle z^2 \rangle = \frac{t}{\tau} \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \cdot 2\tau^2$$

$$= \frac{2}{3} \langle v^2 \rangle \tau t \qquad (1.21)''$$

وبمقارنة هذه النتيجة مع '(1.21) نحصل على قيمة D كما في (1.20) ($\langle v \rangle \tau = \ell$)

$$D = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \tau = \frac{1}{3} \langle v \rangle \ell$$

حيث أهملنا الفرق بين $\langle v^2 \rangle$ و $\langle v \rangle^2$.

<u>**ملاحظة هامة :**</u>

إن معادلة الانتشار حالة خاصة من معادلة الاتصالية (Continuity) بأبعادها الثلاثة التي تعبر عن انحفاظ مقدار ما، انحفاظ الكتلة أو الشحنة أو عدد الجزيئات، الخ. نرمز لوحدة المقدار (كمية في واحدة

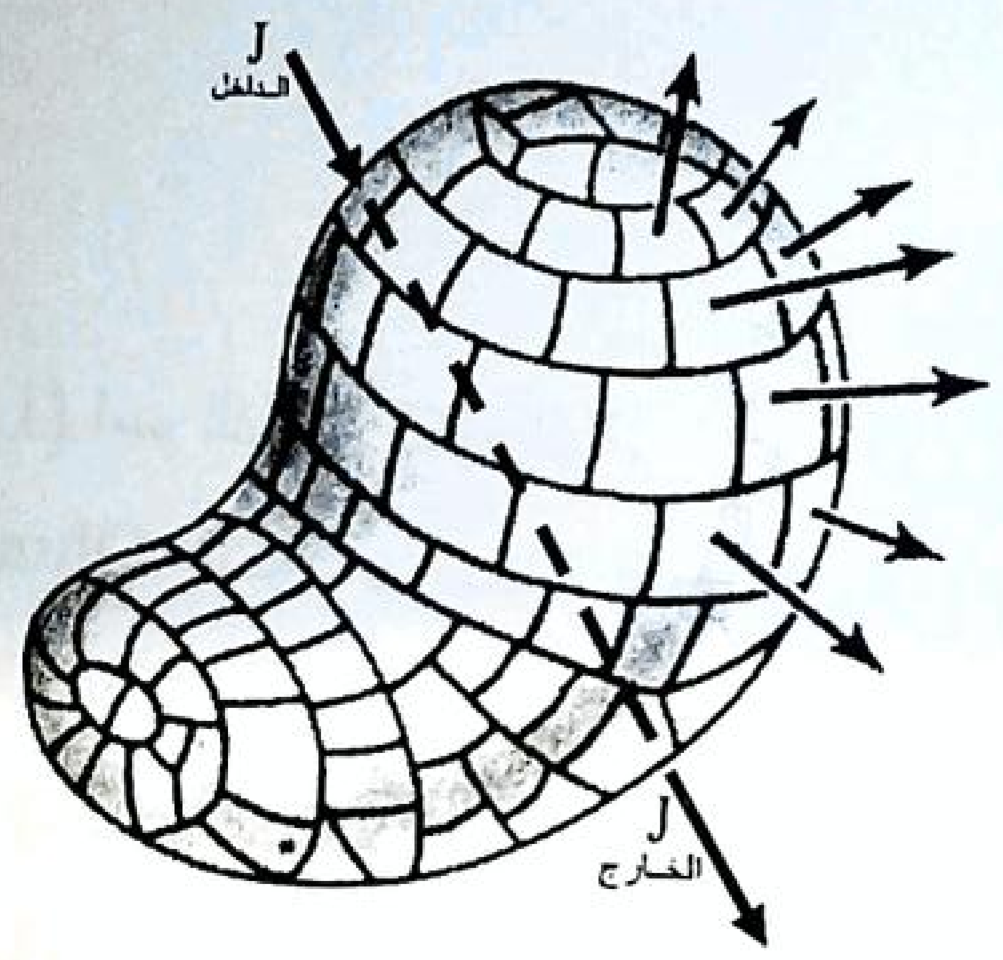
الحجوم) بـ ρ ولكثافة التيار، للمقدار الذي يتدفق عبر واحدة السطوح في الثانية بـ $\vec{J}=\rho\vec{V}$ ونكتب معادلة الاتصالية على الشكل

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \qquad (1.22)$$

ويتضح الانحفاظ عندما نكامل على كل الحجم مستعملين مبرهنة ستوكس[3]

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_V \rho dr = -\int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J} d\vec{r} = -\int_S \vec{J} \cdot d\vec{S}$$

حيث S السطح المحيط بالحجم و $\vec{J} \cdot d\vec{S}$ سالب عندما يدخل التيار في الحجم وموجب عندما يخرج حسب إشارة العمودي على السطح المتغير بشكل مستمر وتزايد المقدار المقيس في واحدة الزمن، الشكل.4، هو $J_{\text{الخارج}} - J_{\text{الداخل}}$.



الشكل.4

فمن الطبيعي أن يتناسب $\vec{J}$ خارج حالة التوازن مع غراديان المقدار المنحفظ ومع تغيراته بين نقطة وأخرى من الحجم الذي ندرسه. لدينا هنا $\rho = n_1$ و

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}_{n_1}$$

لتصبح معادلة الاتصالية على الشكل

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} - D\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}_{n_1} = 0$$

وبما أن $\nabla^2 \equiv \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}$ حيث ∇^2 هو اللابلاسي فإن هذه المعادلة تعمم (1.19)

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2}\right) \equiv D\nabla^2 n_1 \qquad (1.23)$$

[3] انظر الملحق 1 من الفصل الأول.

إن المعادلة التي وضعها شرودينغر والتي أصبحت موضوعة في ميكانيك الكم مستوحاة من معادلة الانتشار هذه مع أمثال كمومية صرفة :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi$$

6.1- الناقلية الكهربائية

ليكن لدينا كمثال أخير لهذه التقريبات الخشنة نظمة ما سائلة أو صلبة تحتوي على جزيئات مشحونة حرة. ينتج عن تطبيق حقل كهربائي ثابت ε، نسمي اتجاهه Oz، حالة خارج التوازن ويسير تيار في اتجاه الحقل نرمز لكثافته بـ J_z ونفرض كما في التقريبات السابقة أنها متناسبة مع الحقل

$$J_z = \sigma\varepsilon \quad (1.24)$$

تعريف 5 :

يطلق على معامل التناسب (1.24) اسم الناقلية الكهربائية.

تعرف العلاقة باسم قانون أوم Ohm. لتكن e شحنة الجزيئات الكهربائية و m كتلتها؛ نفترض أن السائل غاز مخلخل تصطدم الجزيئات المشحونة فيه بالجزيئات الأخرى وأن الزمن الفاصل بين اصطدامين هو τ. هذا الافتراض بعيد جداً عن الناقلية في الموصلات الكهربائية الصلبة (المعادن) حيث تخضع الإلكترونات الحرة التي تصطدم (تتبعثر في الواقع) بذرات المعدن إلى الإحصاء الكمومي للجسيمات المشحونة، إحصاء فيرمي. لتكن $\langle v_z \rangle$ السرعة الوسطية للجسيمات المشحونة تحت تأثير الحقل الكهربائي، التي تأخذ الاصطدامات بعين الاعتبار لدينا تعريفاً

$$J_z = ne\langle v_z \rangle \quad (1.25)$$

حيث n عدد الجزيئات المشحونة في واحدة الحجوم.

إن معادلة حركة الشحنة هي

$$m\frac{dv_z}{dt} = e\varepsilon$$

وبالتكامل

$$v_z = \frac{e\varepsilon}{m}t + v_z(0) \quad (1.26)$$

فرضنا في بداية هذا الفصل أن الجسيمات المتصادمة "تفقد ذاكرتها"[4] بعد كل تصادم أي أن الجزيء المصطدم (الجزيء المشحون كهربائياً في مثالنا) يعود وسطياً إلى حالة التوازن الترموديناميكي بعد الاصطدام. إن $\langle v_z(0) \rangle = 0$ في هذه الحالة (كل الاتجاهات متكافئة). لدينا إذاً من (1.26) وكما في الرقم السابق

$$\langle v_z \rangle = \frac{e\varepsilon}{m}\langle t \rangle = \frac{e\varepsilon}{m}\int_0^{\infty} t e^{-\frac{t}{\tau}} \frac{dt}{\tau} = \frac{e\varepsilon}{m}\tau$$

ومنه

$$J_z = \frac{ne^2}{m}\tau\varepsilon$$

وبالتالي

$$\sigma = \frac{ne^2}{m}\tau \qquad (1.27)$$

2. نظرية النقل

1.2- معادلة بولتزمان

نريد في هذه الفقرة معالجة مسألة توزع السرع ومختلف المقادير الفيزيائية خارج وضع التوازن، وهي توزعات تختلف عن التوزعات التي استخلصناها من مبرهنة ليوفيل في الميكانيك الإحصائي التي عالجناها منذ الفصل الأول. لنعد إلى فضاء الطور بستة أبعاد ولتكن متغيراته الإحداثيات الديكارتية $\vec{r}$ واندفاعاتها الخطية $\vec{p}$ (أو لكي نحافظ على التقليد السرع $\vec{V}$) ولنرمز لدالة التوزع (الكثافة) بـ $f(\vec{r},\vec{V},t)$ وبـ $f(\vec{r},\vec{V},t)\,d\vec{r}\,d\vec{V}$ لعدد الجزيئات ذات مركز الكتلة في النقطة $\vec{r}$ وبشكل أدق بين $\vec{r}$ و $\vec{r}+d\vec{r}$ وذات السرعة $\vec{V}$ أي بين $\vec{V}$ و $\vec{V}+d\vec{V}$ في اللحظة t. إن الفارق الوحيد بين دالة التوزع هذه والدالة ρ العامة التي عرفناها في الفصل الأول هو أن $\vec{\nabla}f \neq 0$ في حين أن $\vec{\nabla}\rho = 0$. إن انعدام غراديان ρ ناتج عن فرضيتنا الأولى في الميكانيك الإحصائي، عن تساوي التجزئة في حالة التوازن الترموديناميكي المؤدي إلى استقرار التيار – وهو شرط لازم ولكنه غير كاف للتوازن كما نعلم. أما هنا فقد رأينا في الأمثلة التي أوردناها في الرقم السابق أن ما يميز الحالات الخارجة عن التوازن هو تحديداً وجود غراديان مختلف عن الصفر تحت تأثير قوى خارجية، غراديان السرعة الذي يعرف اللزوجة وغراديان درجة الحرارة الذي يعرف الناقلية الحرارية وغراديان كثافة المادة (عدد الجزيئات) الذي يعرف

---

4 يحدث هذا بصورة عامة عندما يصطدم الجزيء المشحون بجزيئات كتلتها أكبر من كتلته تجعله يفقد كل اندفاعه ليصبح حراً من جديد؛ أما في الحالات الأخرى ففقدان الذاكرة ليس كلياً إذ يحتفظ الجزيء ببعض مركبات اندفاعه قبل الاصطدام.

انتشار الجسيمات. أما ماعدا ذلك فإن كلا الدالتين ρ و f تخضعان لمعادلة الاتصالية وتعينان كلاهما المجموعة الإحصائية، إنهما احتمالان عندما ننظم التكامل للواحد. لدينا كما في ((2.8).1)

$$\int_\Gamma f(\vec{r}, \vec{V}, t)\, d\vec{r}d\vec{V} = 1 \qquad (2.1)$$

ومعادلة الاتصالية

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (f\vec{V}) = 0 \qquad (2.2)$$

لنذكر أن السرعة في فضاء الطور هي $\vec{V}\left(\frac{\partial \vec{r}}{\partial t}, \frac{\partial \vec{V}}{\partial t}\right) = \vec{V}\left(\frac{\partial x}{\partial t}, \frac{\partial y}{\partial t}, \frac{\partial z}{\partial t}, \frac{\partial V_x}{\partial t}, \frac{\partial V_y}{\partial t}, \frac{\partial V_z}{\partial t}\right)$، أي اشتقاق المتغيرات الستة بالنسبة للزمن وأن المؤثر التفاضلي $\vec{\nabla}$ هو

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial}{\partial \vec{V}} = \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}, \frac{\partial}{\partial V_x}, \frac{\partial}{\partial V_y}, \frac{\partial}{\partial V_z} \qquad (2.3)$$

وأن

$$\vec{\nabla} \cdot (f\vec{V}) = \vec{\nabla} f \cdot \vec{V} + f \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{V}$$

وأخيراً أن $\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0$ والسائل في فضاء الطور غير قابل للانضغاط حسب مبرهنة ليوفيل (يبقى الحجم ثابتاً في فضاء الطور $d\vec{r}d\vec{V} = d\vec{r}'d\vec{V}'$) بحيث تصبح معادلة الاتصالية كما في ("(2.9).1)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nabla} f \cdot \vec{V} = 0 \equiv \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}}\frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{V}}\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} \qquad (2.4)$$

ونستخلص هنا، خلافاً لحالة التوازن أن $\frac{\partial f}{\partial t} \neq 0$، نكتب هذه المعادلة بالتفصيل

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x}\dot{x} + \frac{\partial f}{\partial y}\dot{y} + \frac{\partial f}{\partial z}\dot{z} + \frac{\partial f}{\partial V_x}\dot{V}_x + \frac{\partial f}{\partial V_y}\dot{V}_y + \frac{\partial f}{\partial V_z}\dot{V}_z = 0 \qquad (2.5)$$

حيث · تشير إلى الاشتقاق بالنسبة للزمن.

تعرف هذه المعادلة الناتجة عن مبرهنة ليوفيل كما هو حال ρ باسم معادلة بولتزمان بدون تصادم كما تعرف باسم معادلة فلازوف Vlasov في فيزياء البلاسما. تمثل هذه المعادلة حركة الجزيئات تحت تأثير القوى الخارجية وحدها $m\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} = \vec{F}$ ولا تأخذ بالتالي الطابع الإحصائي الناتج عن التصادم بعين الاعتبار. إنها بعبارة أخرى معادلة تفاضلية بدون طرف ثان نرمز لها اختصاراً بـ

$$\frac{df}{dt} \equiv Df = 0 \qquad (2.6)$$

وتقابل المعادلة ((2.10).1). لنكتب علاقة الاستقلال عن الزمن هذه من أجل لحظتين متقاربتين t و $t + dt$ على الشكل

$$f(\vec{r}, \vec{V}', t + dt)\, d\vec{r}d\vec{V}' = f(\vec{r}, \vec{V}, t)\, d\vec{r}d\vec{V} \qquad (2.7)$$

لنفرض الآن وقوع الاصطدامات في الفترة الزمنية الواقعة بين t و $t + dt$. لا تبقى هذه العلاقة صحيحة لأن عدد الجزيئات لم يعد على ما كان عليه في عنصر الحجم $d\vec{r}d\vec{V}$. لقد دخلت جزيئات إلى هذا

الحجم أو خرجت منه. نرمز لتغير الكثافة في عنصر الحجم هذا بـ $D_c f d\vec{r} d\vec{V} dt$ ولدينا عوضاً عن (2.7)

$$f(\vec{r}', \vec{V}', t+dt)\, d\vec{r}' d\vec{V}' = f(\vec{r}, \vec{V}, t)\, d\vec{r} d\vec{V} + D_c f d\vec{r} d\vec{V} dt$$

أو

$$\frac{df}{dt} dt = D_c f dt$$

لا ننسى أن عنصر الحجم ثابت حسب مبرهنة ليوفيل؛ تأخذ معادلة بولتزمان بطرف ثان الشكل المختصر

$$Df = D_c f \qquad (2.8)$$

إن المؤثر التفاضلي في الطرف الأيسر معرف تماماً بـ (2.5) ولكن المؤثر D_c الذي يعبر عن الاصطدامات وعن حركة الجزيئات من وإلى عنصر الحجم $d\vec{r} d\vec{V}$ مؤثر تكاملي. وهكذا فإن معادلة بولتزمان (2.8) معادلة تفاضلية تكاملية لا تحل إلا في إطار نظرية الاضطرابات أي في إطار إيجاد حلول تقريبية لها تزداد دقتها بقدر ذهابنا بعيداً في نشر الحل – نشر خطي، من الدرجة الثانية، الثالثة، الخ.

لنبدأ بإعطاء أبسط صيغة يمكن إعطاؤها لـ D_c انطلاقاً من الفرضية الثانية في الميكانيك الإحصائي المقابلة لمبدأ لوشاتوليه في الترموديناميك : عندما تكون النظمة خارج حالة التوازن فإنها ستعود إليه خلال فترة زمنية قصيرة هي زمن الارتخاء؛ تنزع الاصطدامات في عنصر الحجم $d\vec{r} d\vec{V}$ إلى إعادته إلى حالة التوازن. لنرمز بـ $f^{(0)}(\vec{r}, \vec{V}, t)$ إلى دالة التوزع (إلى كثافة الجزيئات في حالة التوازن المختلفة عن دالة التوزع الفعلية $f(\vec{r}, \vec{V}, t)$. يجب إذاً أن يتناقص الفرق بين f و f^0 بشكل أسي

$$f(\vec{r}, \vec{V}, t) - f^{(0)}(\vec{r}, \vec{V}, t) = \alpha e^{-\frac{t}{\tau_0}} \qquad (2.9)$$

حيث τ_0 زمن الارتخاء ولدينا باشتقاق الطرفين بالنسبة لـ t وملاحظة أن $Df = \frac{df}{dt}$ في حين أن $\frac{df^{(0)}}{dt} = 0$، كونها حالة التوازن – الموضعي –، المقتصر على $d\vec{r} d\vec{V}$:

$$Df = -\frac{\alpha}{\tau_0} e^{-\frac{t}{\tau_0}}$$

أو

$$Df = D_c f = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \qquad (2.10)$$

ونكون بذلك قد حولنا المعادلة التفاضلية التكاملية إلى معادلة تفاضلية جزئية خطية بـ f وطرف ثان ثابت $\frac{f^{(0)}}{\tau_0}$.

2.2- تكامل المسار Path integral

نعبر عن معادلة بولتزمان التفاضلية، $Df = 0$، الخاضعة إلى القوى الخارجية وحدها – بدون اصطدامات – بمسار متصل في فضاء الطور أو بمسار متصل، بقانون ساعي $(\vec{r}(t), \vec{V}(t))$ بدليل الزمن تعينه الشروط البدائية $\vec{r}_0(t_0)$، $\vec{V}_0(t_0)$. يختلف الأمر في حال وقوع اصطدامات : لنتصور دالة التوزع f في لحظة t' سابقة لـ t ونفترض كما فعلنا في الرقم السابق أن الحالة في هذه اللحظة $(t-t')$ بعد وقوع الاصطدام حالة توازن أي أن دالة التوزع هي $f^{(0)}(\vec{r}_0, \vec{V}_0, t-t')$. إن احتمال وقوع اصطدام لجزيء لم يصطدم حتى اللحظة $t-t'-dt'$ بجزيء آخر هو حسب (1.1)

$$\frac{1}{\tau}e^{-\frac{t'}{\tau}}dt' \qquad (2.11)$$

واحتمال الاصطدام لكثافة الجزيئات، لكل الجزيئات الموجودة في اللحظة t' هو

$$f^{(0)}(\vec{r}_0, \vec{V}_0, t-t')\frac{1}{\tau}e^{-\frac{t'}{\tau}}dt' \qquad (2.12)$$

وهكذا فإن كثافة الجزيئات المعرفة بـ $\vec{r}, \vec{V}, t$ هي مجموع الكثافات التي اصطدمت في اللحظات السابقة لـ t، $t-t'-dt'$، ثم تابعت سيرها بدون أي اصطدام إلى أن وصلت إلى $(\vec{r}, \vec{V})$ في اللحظة t. إنها تكامل المقدار (2.12)

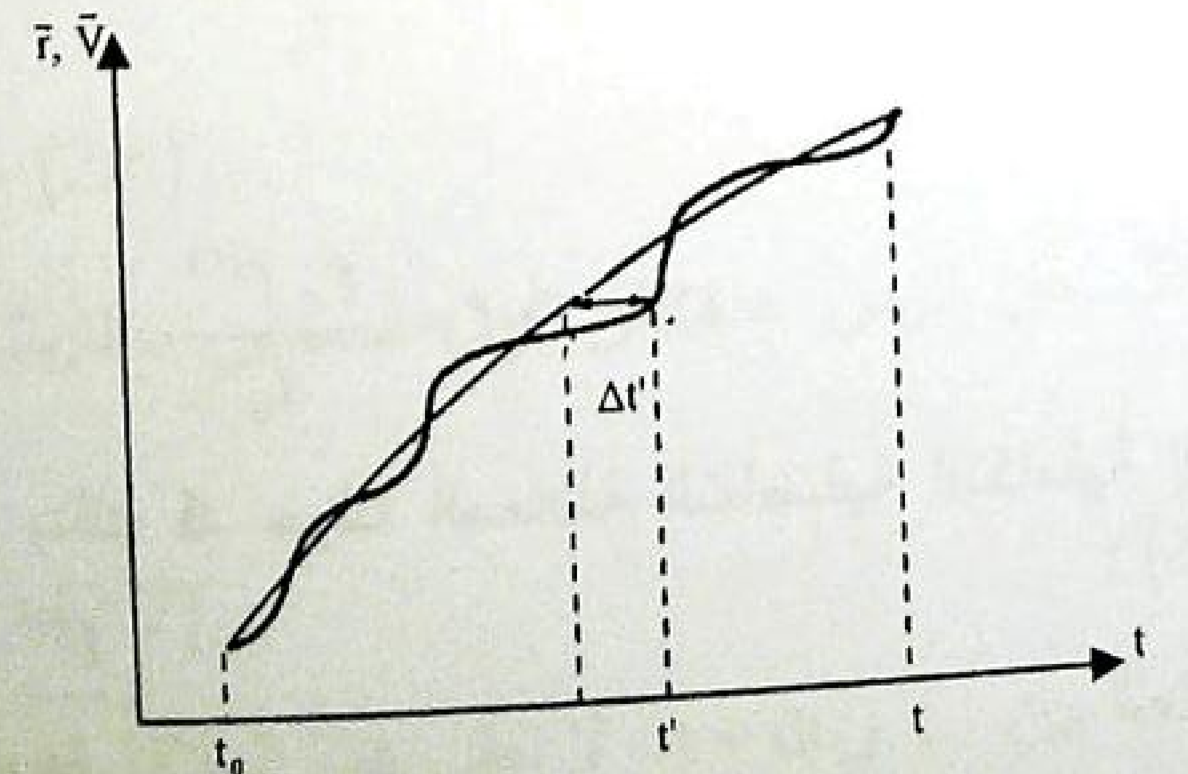
$$f(\vec{r}, \vec{V}, t) = \int_0^{\infty} f^{(0)}(\vec{r}_0, \vec{V}_0, t-t')e^{-\frac{t'}{\tau}}\frac{dt'}{\tau} \qquad (2.13)$$

حيث التكامل بين اللحظة $t'=0$، أي في اللحظة النهائية t واللحظة البدائية $t'=t_0$ التي يمكن أن نأخذها كبيرة جداً حيث $f^{(0)}$ والدالة الآسية كلاهما مساويان للصفر $(t' >> \tau)$. لنلاحظ أن $\vec{r}_0$ و $\vec{V}_0$ تابعان بفضل معادلات الحركة للزمن t ولوضع الجسيم وسرعته في هذه اللحظة :

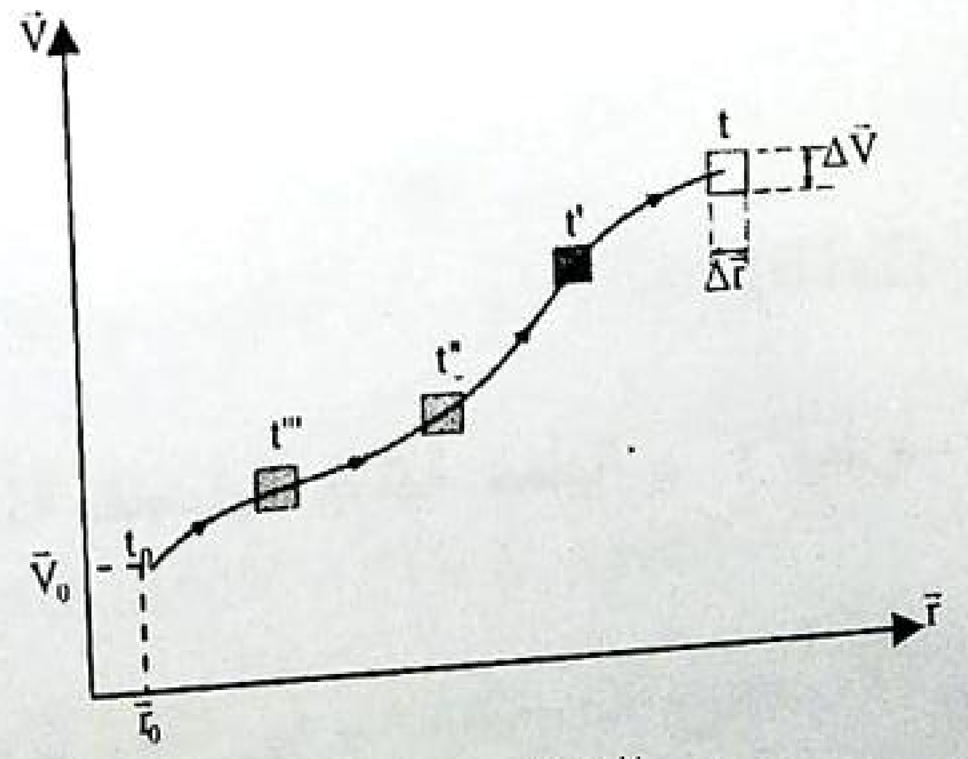
$$\vec{r}_0 = \vec{r}(t_0) = \vec{r}_0(t, \vec{r}, \vec{V})$$

$$\vec{V}_0 = \vec{V}(t_0) = \vec{V}_0(t, \vec{r}, \vec{V})$$

يمكننا أن نمثل تغير مسار الجزيء على النحو التالي، في فضاء الطور، الشكل.5a، والقانون الساعي، الشكل.5b،



الشكل. 5b



الشكل. 5a

لم يعد وضع الجزيء ممثلاً بنقطة في فضاء الطور وتغيره بمنحن وإنما تراكمت الجزيئات على شكل حجوم صغيرة محيطة بمختلف نقط المسار ثم سارت هذه الحجوم بدون تغيير لتتجمع في النقطة $(\vec{r}, \vec{V})$.
أو بشكل آخر لا يسير الجزيء وفق مسار محدد بين اللحظتين t_0 و t وإنما يتبع مسارات عديدة متجاورة تأخذ بعين الاعتبار انحراف الجزيء الذي نتتبعه عن وضعه نتيجة الاصطدامات المتلاحقة في الفترات الزمنية المتناهية في الصغر dt'. هذه المسارات هي في واقع الأمر خطوط مستقيمة متكسرة – حركة مستقيمة حرة بين اصطدامين يليها انحراف نتيجة اصطدام جديد وهكذا دواليك. وهكذا فإن التكامل (2.13) يعني التكامل على كل المسارات الممكنة وبشكل أكثر تحديداً على المسارات القريبة من المسار بدون تصادم.

ملاحظة هامة :

يقوم ميكانيك الكم الذي سندرسه في المجلد الرابع على رفض مفهوم المسار وهو رفض مبني على استحالة معرفة الشروط البدائية (الوضع $\vec{r}_0$ والاندفاع $\vec{p}_0$) بدقة تامة؛ إن المعرفة الدقيقة لأحد هذين الشرطين يعني الجهل التام بقيمة الشرط الثاني. انطلق فاينمان Feynman (1942) في وضع أسس هذا الميكانيك من محاكمة تشبه المحاكمة التي أوصلتنا إلى (2.13) مفادها أنه من الممكن تعيين الحالة الفيزيائية لجسيم خاضع لميكانيك الكم بين $p_0(t_0)q_0(t_0)$ (الإحداثيات والاندفاعات العامة) و $p(t)q(t)$ بالتكامل على كل المسارات الممكنة بين هاتين النقطتين في فضاء الطور – والاقتصار عملياً على المسارات القريبة من المسار التقليدي – وحصل على معادلة مماثلة لـ (2.13). لم ننطلق في عرضنا لميكانيك الكم من منطلق فاينمان الذي تتجلى أهميته في نظرية الحقول المكممة ولكننا أشرنا إليه في (IV.1.§5). تتجلى أهميته أيضاً في الإحصاء الكمومي كما سنرى.

لنلاحظ أننا نظرنا في (2.13) إلى τ، الزمن الفاصل بين اصطدامين، كثابتة ولكنه في الواقع تابع لـ $\vec{V}$ أي للزمن، لذا يجب أخذ (1.4) عوضاً عن (1.1) في حساب الاحتمال وأخذ الشكل التالي عوضاً عن (2.11)

$$\frac{dt'}{\tau(t-t')} e^{-\int_{t-t'}^{t} \frac{ds}{\tau(s)}} \qquad (2.11)'$$

والشكل الأدق لـ (2.13)

$$f(\vec{r}, \vec{V}, t) = \int_0^{\infty} f^{(0)}(\vec{r}_0, \vec{V}_0, t-t') e^{-\int_{t-t'}^{t} \frac{ds}{\tau(s)}} \frac{dt'}{\tau(t-t')} \qquad (2.14)$$

لنطبق الآن المؤثر $D = \frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\dot{\vec{r}}, \frac{\partial}{\partial \vec{V}}\dot{\vec{V}}$ على طرفي المعادلة (2.13)، ندخل D تحت إشارة التكامل في الطرف الأيمن $\vec{r}_0$، $\vec{V}_0$ ثابتان وبالتالي فإن $Df^{(0)} = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial t}$ و $\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} = -\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t'}$. لدينا إذاً

لم يعد وضع الجزيء ممثلاً بنقطة في فضاء الطور وتغيره بمنحن وإنما تراكمت الجزيئات على شكل حجوم صغيرة محيطة بمختلف نقط المسار ثم سارت هذه الحجوم بدون تغيير لتتجمع في النقطة $(\vec{r}, \vec{V})$. أو بشكل آخر لا يسير الجزيء وفق مسار محدد بين اللحظتين t_0 و t وإنما يتبع مسارات عديدة متجاورة تأخذ بعين الاعتبار انحراف الجزيء الذي نتتبعه عن وضعه نتيجة الاصطدامات المتلاحقة في الفترات الزمنية المتناهية في الصغر dt'. هذه المسارات هي في واقع الأمر خطوط مستقيمة متكسرة – حركة مستقيمة حرة بين اصطدامين يليها انحراف نتيجة اصطدام جديد وهكذا دواليك. وهكذا فإن التكامل (2.13) يعني التكامل على كل المسارات الممكنة وبشكل أكثر تحديداً على المسارات القريبة من المسار بدون تصادم.

ملاحظة هامة :

يقوم ميكانيك الكم الذي سندرسه في المجلد الرابع على رفض مفهوم المسار وهو رفض مبني على استحالة معرفة الشروط البدائية (الوضع $\vec{r}_0$ والاندفاع $\vec{p}_0$) بدقة تامة؛ إن المعرفة الدقيقة لأحد هذين الشرطين يعني الجهل التام بقيمة الشرط الثاني. انطلق فاينمان Feynman (1942) في وضع أسس هذا الميكانيك من محاكمة تشبه المحاكمة التي أوصلتنا إلى (2.13) مفادها أنه من الممكن تعيين الحالة الفيزيائية لجسيم خاضع لميكانيك الكم بين $p_0(t_0)q_0(t_0)$ (الإحداثيات والاندفاعات العامة) و $p(t)q(t)$ بالتكامل على كل المسارات الممكنة بين هاتين النقطتين في فضاء الطور – والاقتصار عملياً على المسارات القريبة من المسار التقليدي – وحصل على معادلة مماثلة لـ (2.13). لم ننطلق في عرضنا لميكانيك الكم من منطلق فاينمان الذي تتجلى أهميته في نظرية الحقول المكممة ولكننا أشرنا إليه في (IV.1.§5). تتجلى أهميته أيضاً في الإحصاء الكمومي كما سنرى.

لنلاحظ أننا نظرنا في (2.13) إلى τ، الزمن الفاصل بين اصطدامين، كثابتة ولكنه في الواقع تابع لـ $\vec{V}$ أي للزمن، لذا يجب أخذ (1.4) عوضاً عن (1.1) في حساب الاحتمال وأخذ الشكل التالي عوضاً عن (2.11)

$$\frac{dt'}{\tau(t-t')} e^{-\int_{t-t'}^{t} \frac{ds}{\tau(s)}} \qquad (2.11)'$$

والشكل الأدق لـ (2.13)

$$f(\vec{r}, \vec{V}, t) = \int_0^\infty f^{(0)}(\vec{r}_0, \vec{V}_0, t-t') e^{-\int_{t-t'}^{t} \frac{ds}{\tau(s)}} \frac{dt'}{\tau(t-t')} \qquad (2.14)$$

لنطبق الآن المؤثر $D = \frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\dot{\vec{r}}, \frac{\partial}{\partial \vec{V}}\dot{\vec{V}}$ على طرفي المعادلة (2.13)، ندخل D تحت إشارة التكامل في الطرف الأيمن $\vec{r}_0$، $\vec{V}_0$ ثابتان وبالتالي فإن $Df^{(0)} = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial t}$ و $\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} = -\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t'}$. لدينا إذاً

$$Df = -\frac{1}{\tau}\int_0^{\infty} \frac{\partial f^{(0)}\left(\vec{r}_0, \vec{V}_0, t-t'\right)}{\partial t'} e^{-\frac{t'}{\tau}} dt'$$

نكامل الطرف الثاني بالتجزئة

$$= -\frac{1}{\tau}\left[f^{(0)}\left(\vec{r}_0, \vec{V}_0, t-t'\right) e^{-\frac{t'}{\tau}} \right]_0^{\infty} + \frac{1}{\tau}\int_0^{\infty} f^{(0)} \times -\frac{1}{\tau} e^{-\frac{t'}{\tau}} dt'$$

إن التكامل الأخير هو (2.13) والقسم المكامل من أجل $t' = 0$ هو $\frac{1}{\tau} f^{(0)}\left(\vec{r}_0, \vec{V}_0, t\right)$ أي أن

$$Df = \frac{1}{\tau}\left(f^0 - f\right) \qquad (2.15)$$

وهي القيمة التي حصلنا عليها في (2.10) بشرط المساواة بين زمن الارتخاء (زمن العودة إلى التوازن) τ_0 والزمن τ (الثابت هنا) الفاصل بين اصطدامين $\tau = \tau_0$.

3.2– خواص تناظر المقطع الفعال

عبرنا في الفصل الثالث عن مجموع الطاقتين الحركيتين لجسيمين في نظمة محاور غاليلية مبدؤها مركز الكتلة بدليل السرعة النسبية $\vec{r}' = \vec{V} = \vec{V}_1 - \vec{V}_2$ على الشكل التالي

$$\frac{m_1 r_1'^2}{2} + \frac{m_2 r_2'^2}{2} = \frac{1}{2} m r'^2 \qquad (2.16)$$

حيث m الكتلة المختصرة. لا تتوقف السرعة النسبية على نظمة المحاور الغاليلية المختارة. نعلم من جهة أخرى أن الطاقة الكلية المنحفظة في هذه النظمة (مبرهنة كونيغ، المبرهنة 7 في الفصل الرابع من كتاب الميكانيك) هي

$$E = E_{int} + \frac{M}{2} V_c^2 \qquad (2.17)$$

حيث $M = m_1 + m_2$ هنا هي الكتلة الكلية V_c ثابتة و E_{int} هي الطاقة الداخلية، وهي هنا الطاقة الحركية وحدها $(U = 0)$ وبعبارة أخرى فإن الطاقة المنحفظة بأخذ (2.16) بعين الاعتبار هي

$$\frac{1}{2} m_1 V_1^2 + \frac{1}{2} m_2 V_2^2 = \frac{1}{2} m V^2 + \frac{1}{2}\left(m_1 + m_2\right) V_c^2 \qquad (2.18)$$

وهي نتائج نتحقق من صحتها بسهولة عبر تغير السرع بالنسبة لمبدأي النظمتين c و O، الشكل.6

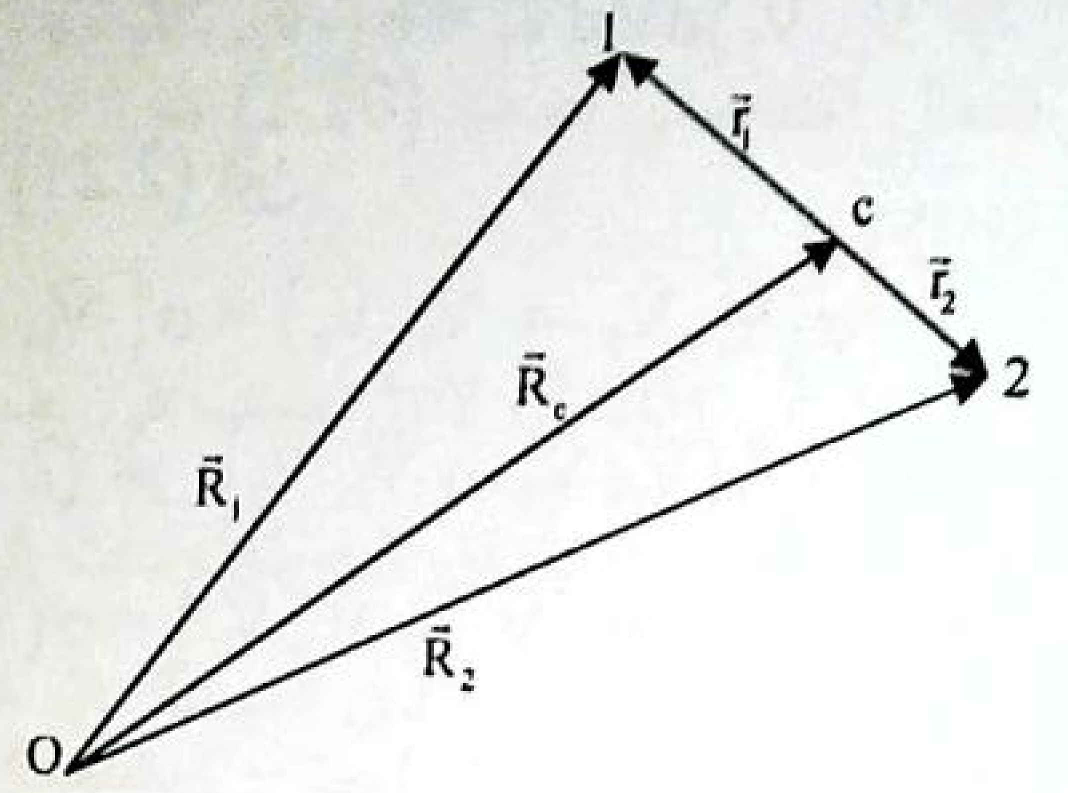
$$\vec{V}_{10} = \frac{d\vec{R}_1}{dt} \equiv \frac{m_1\vec{V}_1 + m_2\vec{V}_2}{m_1 + m_2} + \frac{m}{m_1}\vec{V}$$

$$\vec{V}_{20} = \frac{d\vec{R}_2}{dt} \equiv \frac{m_1\vec{V}_1 + m_2\vec{V}_2}{m_1 + m_2} - \frac{m}{m_2}\vec{V} \qquad (2.19)$$

$$\vec{V}_c = \frac{dR_c}{dt} = \frac{m_1\vec{V}_1 + m_2\vec{V}_2}{m_1 + m_2} = \frac{\vec{P}}{m_1 + m_2}$$

وهو مقدار ثابت.

وضعنا الدليل 0 في هذه العلاقة لنميز السرعة بالنسبة لـ O (السرعة المطلقة)، عن السرعة بالنسبة لمركز الكتلة التي لن تظهر في ما يلي إلا على الشكل $\vec{V} = \vec{V}_1 - \vec{V}_2$



الشكل. 6

إن ما تعنيه العلاقة (2.18) هو أن السرعة النسبية $|V|$ تبقى منحفظة نتيجة الاصطدام، وقد رأينا بالفعل أن كل ما يفعله الاصطدام، عندما ننظر إليه من وجهة نظر الجسم الهدف الثابت، هو عطف الجسم المصطدم عن مساره بدون تغيير لسرعته.

وهكذا فإن المقطع التفاضلي يتوقف على متجهة السرعة النسبية بعد الاصطدام $\vec{V}'$ التي تحددها الزاويتان القطبيتان θ و φ ولذا فإننا نكتبه على الشكل

$$\sigma(\theta, \varphi)d\Omega = \sigma\left(\vec{V}_1, \vec{V}_2 \rightarrow \vec{V}_1', \vec{V}_2'\right)d\vec{V}_1'd\vec{V}_2'\delta\left(|V| - |V'|\right)\delta\left(\vec{V}_c - \vec{V}_{c'}\right) \quad (2.20)$$

ترينا العلاقات (2.19) أن عنصر الحجم (بستة أبعاد) $d\vec{V}_1 \times d\vec{V}_2$ تابع لمتجهة السرعة النسبية وسرعة مركز الكتلة

$$d\vec{V}_1 \times d\vec{V}_2 \equiv d\vec{V} \times d\vec{V}_c \quad (2.21)$$

وبما أن $\vec{V}_c' = \vec{V}_c$ وعنصر حجم السرعة النسبية $d\vec{V}$ مستقل عن الاتجاه ($d\vec{V} = 2\pi\sin\theta V^2 dV$)، أي أن $d\vec{V}' = d\vec{V}$ فإن

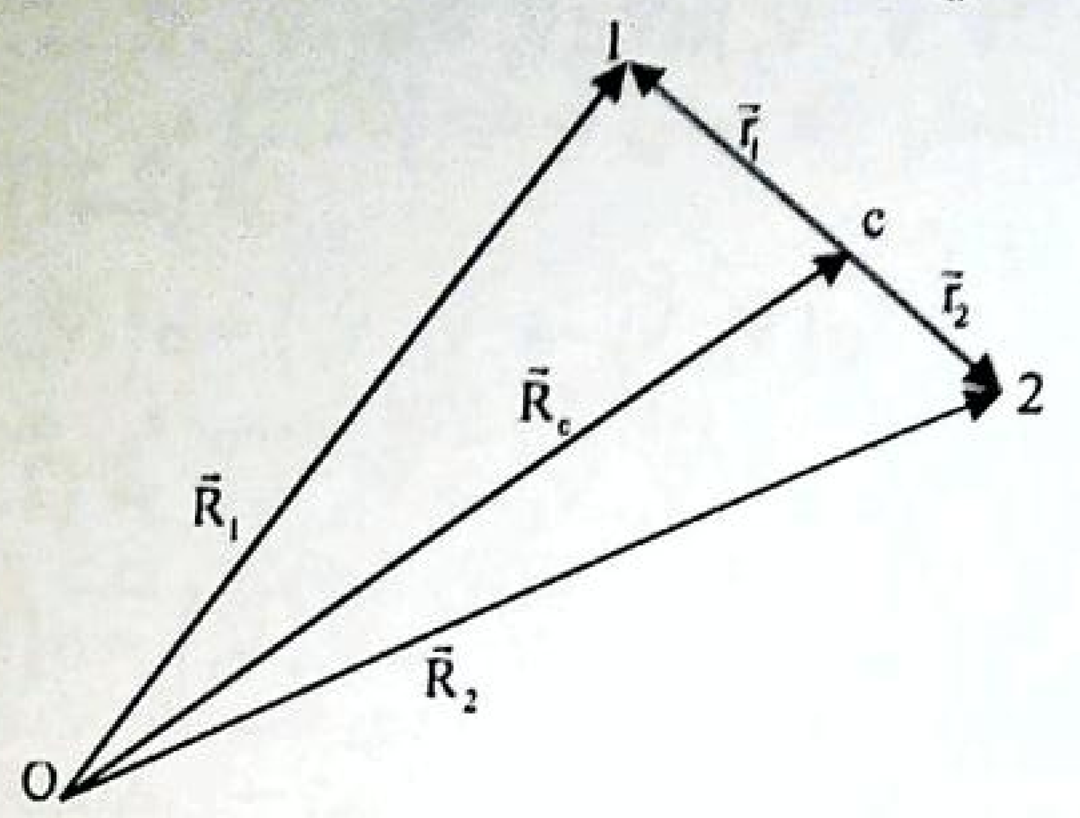
$$d\vec{V}_1 \times d\vec{V}_2 = d\vec{V}' \times d\vec{V}_c' = d\vec{V}_1' \times d\vec{V}_2' \quad (2.21)'$$

إن خواص تناظر المقطع الفعال التفاضلي مستمدة من خواص الفيزياء التقليدية. رأينا في كتاب الميكانيك أن تعيين اتجاه الدوران في نظمة المحاور مسألة وفاقية، من اليسار نحو اليمين أو على العكس، لا تتأثر النتائج الفيزيائية بها، سمينا خاصة التساوي بين اليمين واليسار، بين الشيء وصورته في المرآة السوية Parity، ونعبر عنها مثلاً بالانتقال من $\vec{r}$ إلى $-\vec{r}$-هذا يعني انعكاس متجهات السرعة وهكذا فإن

$$\sigma\left(\vec{V}_1, \vec{V}_2 \rightarrow \vec{V}_1', \vec{V}_2'\right) = \sigma\left(-\vec{V}_1, -\vec{V}_2 \rightarrow -\vec{V}_1', -\vec{V}_2'\right) \quad (2.22)$$

وهو مقدار ثابت.

وضعنا الدليل 0 في هذه العلاقة لنميز السرعة بالنسبة لـ O (السرعة المطلقة)، عن السرعة بالنسبة لمركز الكتلة التي لن تظهر في ما يلي إلا على الشكل $\vec{V} = \vec{V}_1 - \vec{V}_2$



الشكل. 6

إن ما تعنيه العلاقة (2.18) هو أن السرعة النسبية $|V|$ تبقى منحفظة نتيجة الاصطدام، وقد رأينا بالفعل أن كل ما يفعله الاصطدام، عندما ننظر إليه من وجهة نظر الجسم الهدف الثابت، هو عطف الجسم المصطدم عن مساره بدون تغيير لسرعته.

وهكذا فإن المقطع التفاضلي يتوقف على متجهة السرعة النسبية بعد الاصطدام $\vec{V}'$ التي تحددها الزاويتان القطبيتان θ و φ ولذا فإننا نكتبه على الشكل

$$\sigma(\theta, \varphi)d\Omega = \sigma\left(\vec{V}_1, \vec{V}_2 \rightarrow \vec{V}_1', \vec{V}_2'\right)d\vec{V}_1'd\vec{V}_2'\delta\left(|V| - |V'|\right)\delta\left(\vec{V}_c - \vec{V}_{c'}\right) \quad (2.20)$$

ترينا العلاقات (2.19) أن عنصر الحجم (بستة أبعاد) $d\vec{V}_1 \times d\vec{V}_2$ تابع لمتجهة السرعة النسبية وسرعة مركز الكتلة

$$d\vec{V}_1 \times d\vec{V}_2 \equiv d\vec{V} \times d\vec{V}_c \quad (2.21)$$

وبما أن $\vec{V}_c' = \vec{V}_c$ وعنصر حجم السرعة النسبية $d\vec{V}$ مستقل عن الاتجاه ($d\vec{V} = 2\pi\sin\theta V^2 dV$)، أي أن $d\vec{V}' = d\vec{V}$ فإن

$$d\vec{V}_1 \times d\vec{V}_2 = d\vec{V}' \times d\vec{V}_c' = d\vec{V}_1' \times d\vec{V}_2' \quad (2.21)'$$

إن خواص تناظر المقطع الفعال التفاضلي مستمدة من خواص الفيزياء التقليدية. رأينا في كتاب الميكانيك أن تعيين اتجاه الدوران في نظمة المحاور مسألة وفاقية، من اليسار نحو اليمين أو على العكس، لا تتأثر النتائج الفيزيائية بها، سمينا خاصة التساوي بين اليمين واليسار، بين الشيء وصورته في المرآة السوية Parity، ونعبر عنها مثلاً بالانتقال من $\vec{r}$ إلى $-\vec{r}$ هذا يعني انعكاس متجهات السرعة وهكذا فإن

$$\sigma\left(\vec{V}_1, \vec{V}_2 \rightarrow \vec{V}_1', \vec{V}_2'\right) = \sigma\left(-\vec{V}_1, -\vec{V}_2 \rightarrow -\vec{V}_1', -\vec{V}_2'\right) \quad (2.22)$$

رأينا أيضاً أن قوانين الميكانيك لا تتغير نتيجة الانعكاس الزماني، t إلى $-t$ لأن معادلة نيوتن معادلة بالمشتق الثاني بالنسبة للزمن، ولكن السرعة $\vec{V}$ تتحول إلى $-\vec{V}$؛ وقلنا إن كل الفيزياء التقليدية لا تفرق بين الماضي والمستقبل في حديثنا عن سهم الزمن الذي تحدده الأنتروبية. وهكذا فإن

$$\sigma\left(\vec{V}_1, \vec{V}_2 \to \vec{V}_1', \vec{V}_2'\right)d\vec{V}_1'd\vec{V}_2' = \sigma\left(-\vec{V}_1', -\vec{V}_2' \to -\vec{V}_1, -\vec{V}_2\right)d\vec{V}_1 d\vec{V}_2$$

ونظراً لتساوي عنصري الحجم '(2.21) فإن

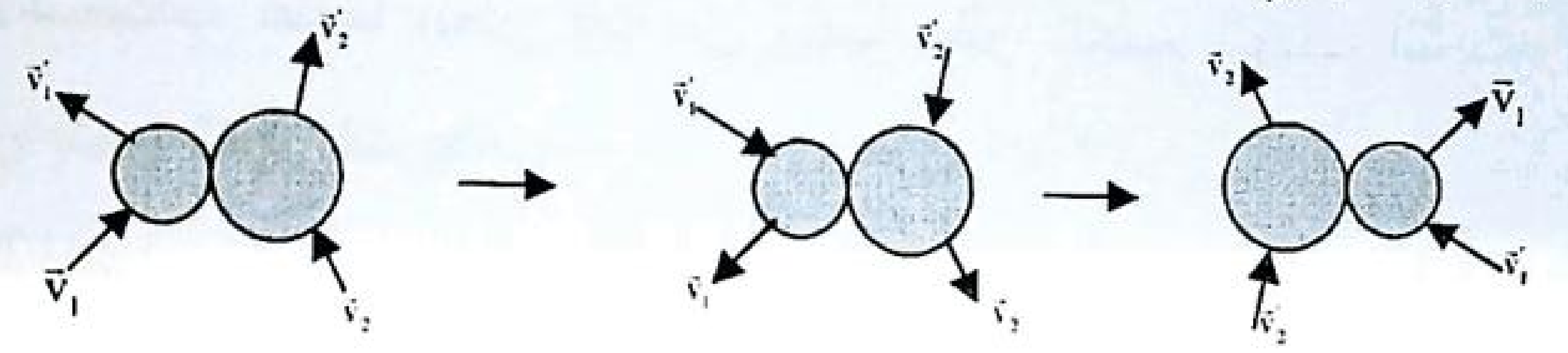
$$\sigma\left(\vec{V}_1, \vec{V}_2 \to \vec{V}_1', \vec{V}_2'\right) = \sigma\left(-\vec{V}_1', -\vec{V}_2' \to -\vec{V}_1, -\vec{V}_2\right) \quad (2.23)$$

ولكن الطرف الثاني حسب (2.22) هو $\sigma\left(\vec{V}_1', \vec{V}_2' \to \vec{V}_1, \vec{V}_2\right)$ ومنه

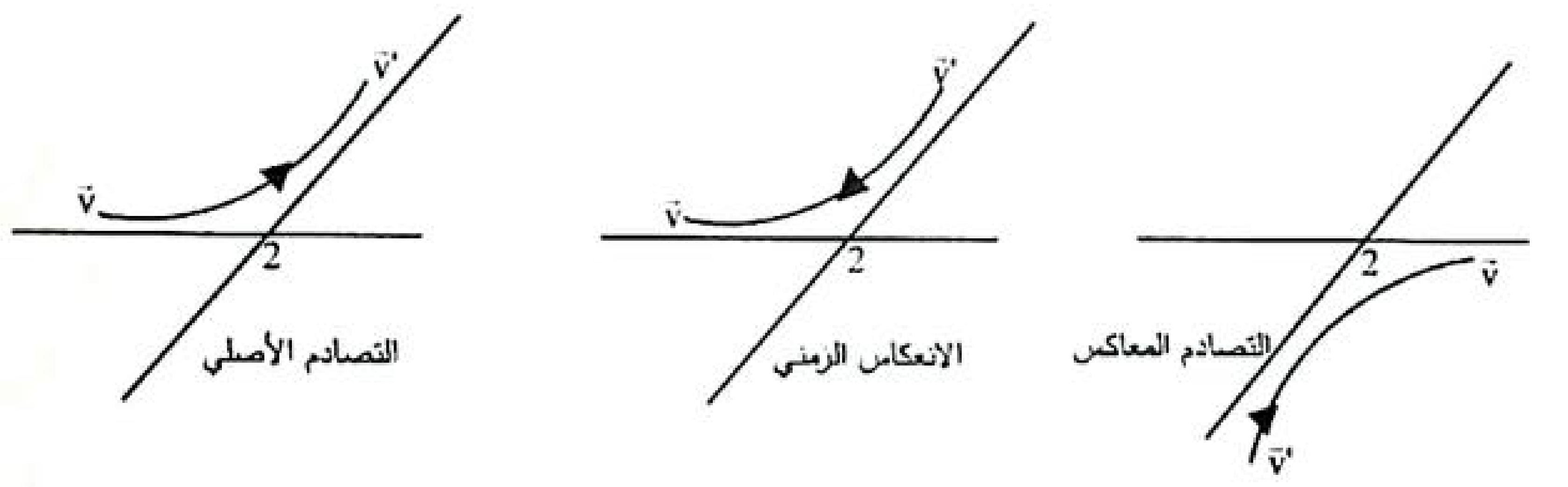
$$\sigma\left(\vec{V}_1, \vec{V}_2 \to \vec{V}_1', \vec{V}_2'\right) = \sigma\left(\vec{V}_1', \vec{V}_2' \to \vec{V}_1, \vec{V}_2\right) \quad (2.24)$$

ونكون قد حصلنا على التصادم المعاكس – تحول الجزئيين الأولين إلى جزئيين ناتجين والعكس بالعكس. وقد حصلنا على تساوي المقطعين بالقيام في آن واحد بتطبيق التحولين $t \leftarrow -t$ و $\vec{r}$ إلى $-\vec{r}$.

يوضح الشكل. 7a الانعكاس الزماني ثم التصادم المعاكس من أجل جزئيين متحركين والشكل. 7b من أجل جزيء يتحرك بالنسبة لجزيء هدف ثابت.



الشكل. 7a



الشكل. 7b

4.2– الصيغة العامة لمعادلة بولتزمان

لقد أصبحنا في وضع الآن يسمح لنا باشتقاق الصيغة العامة لمعادلة بولتزمان وتعيين تغيرات دالة الكثافة، $D_c f$، الناتجة عن الاصطدامات في عنصر الحجم $(\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r})$. لنلاحظ قبل كل شيء أن مكاملة f على متغيرات السرعة وحدها يعطينا عدد الجزيئات الموجودة في واحدة الحجوم أياً كانت سرعتها

$$\int\left(f\left(\vec{r}, \vec{V}, t\right)d\vec{V}\right)d\vec{r} = \int n\left(\vec{r}, t\right)d\vec{r} \quad (2.25)$$

يتغير العدد $n(\bar{r},t)d\bar{r}$ نتيجة التصادمات بين الجزيئات التي تقع فيه زيادة أو نقصاناً حسب دخول جزيئات إضافية إلى عنصر الحجم المذكور أو خروجها منه. لنحسب أولاً تناقص عدد الجزيئات ونركز انتباهنا على جزيء سرعته $\bar{V}$ في هذا العنصر ويخرج منه نتيجة اصطدامه بجزيء آخر في ذات العنصر، سرعته $\bar{V}_1$. إن المقطع الفعال التفاضلي حسب (2.20) هو

$$\sigma\left(\bar{V},\bar{V}_1 \to \bar{V}',\bar{V}_1'\right)d\bar{V}'d\bar{V}_1' \qquad (2.20)'$$

(حلت $\bar{V}$ هنا محل $\bar{V}_1$ و $\bar{V}_1$ محل $\bar{V}_2$ في (2.20) لأننا نحسب في عنصر الحجم $\left(f(\bar{r},\bar{V},t)\right)$، وعدد الاصطدامات الكلي في واحدة الزمن هو جداء σ بتدفق الجزيئات ذات السرعة $\bar{V}$ على الجزيء $\bar{V}_1$ أي أن عدد الجزيئات ذات السرعة $\bar{V}$ المصطدمة بالجزيء ذي السرعة $\bar{V}_1$ هو

$$\left|\bar{V}-\bar{V}_1\right|f(\bar{r},\bar{V},t)d\bar{V}\sigma\left(\bar{V},\bar{V}_1 \to \bar{V}',\bar{V}_1'\right)d\bar{V}'d\bar{V}_1' \qquad (2.26)$$

علينا الآن لمعرفة عدد الاصطدامات الكلي للجزيئات ذات السرعة $\bar{V}$ مع الجزيئات ذات السرعة $\bar{V}_1$ في عنصر الحجم $d\bar{r}$ ضرب المقدار السابق بـ

$$\int f(\bar{r},\bar{V}_1,t)d\bar{r}d\bar{V}_1 \qquad (2.27)$$

يعني هذا الضرب أننا أهملنا ترابط Correlation السرع $\bar{V}$ و $\bar{V}_1$ قبل الاصطدام – لا أثر للتصادم على حركة الجزيئات بعده والاحتمالان $f(\bar{r},\bar{V},t)$ و $f(\bar{r},\bar{V}_1,t)$ مستقلان عن بعضهما – تعرف فرضية إهمال الترابط باسم الفوضى الجزيئية Molucular chaos.

نحصل أخيراً على تناقص f ونرمز له بـ D_c^- بأخذ المقطع الفعال الكلي – نكامل (2.26) بعد ضربه بـ (2.27):

$$D_c^- f(\bar{r},\bar{V},t)d\bar{V}d\bar{r} = \int_{\bar{V}'}\int_{\bar{V}_1'}\int_{\bar{V}_1}\left|\bar{V}-\bar{V}_1\right|f(\bar{r},\bar{V},t)d\bar{V}f(\bar{r},\bar{V}_1,t)d\bar{V}_1 d\bar{r}\sigma\left(\bar{V},\bar{V}_1 \to \bar{V}',\bar{V}_1'\right)d\bar{V}'d\bar{V}_1' \qquad (2.28)_-$$

(لم نكامل على عنصر الحجم $d\bar{V}d\bar{r}$ في فضاء الطور الموجود في طرفي المعادلة).

نحسب تزايد f ونرمز له بـ D_c^+، انطلاقاً من علاقة التصادم المعاكس (2.24) $\sigma\left(\bar{V}',\bar{V}_1' \to \bar{V},\bar{V}_1\right)d\bar{V}d\bar{V}_1$، من انحفاظ السرعة النسبية $\left|\bar{V}'-\bar{V}_1'\right| = \left|\bar{V}-\bar{V}_1\right|$ وملاحظة أن التدفق الوارد هو $\left|\bar{V}'-\bar{V}_1'\right|f(\bar{r},\bar{V}',t)d\bar{V}'$ وهو المصطدم بجزيء واحد سرعته $\bar{V}_1'$؛ يجب ضربه بـ

$$\int f(r,\bar{V}_1',t)d\bar{r}d\bar{V}_1' \qquad (2.27)'$$

ثم أخذ المقطع الفعال الكلي كما أعلاه لنحصل على

$$D_c^+ f(\bar{r},\bar{V},t)d\bar{r}d\bar{V} = \int_{\bar{V}_1}\int_{\bar{V}_1'}\int_{\bar{V}'}\left|\bar{V}'-\bar{V}_1'\right|f(\bar{r},\bar{V}',t)d\bar{V}'f(\bar{r},\bar{V}_1',t)d\bar{r}d\bar{V}_1'\sigma\left(\bar{V}',\bar{V}_1' \to \bar{V},\bar{V}_1\right)d\bar{V}d\bar{V}_1 \qquad (2.28)_+$$

لدينا أربع دالات كثافة في عنصر الحجم $\bar{r}$ واللحظة t بسرع هي $\bar{V}$، $\bar{V}'$، $\bar{V}_1$، $\bar{V}_1'$ نرمز لها اختصاراً بالترتيب f، f'، f_1، f_1' ونكتب تغير دالة الكثافة في عنصر الحجم $d\bar{V}d\bar{r}$ بطرح D_c^- من D_c^+

$$D_c f = \int_{\bar{V}_1}\int_{\bar{V}'_1}\int_{\bar{V}'} V\left(f'f'_1 - ff_1\right)\sigma\left(\bar{V},\bar{V}_1 \to \bar{V}',\bar{V}'_1\right)d\bar{V}_1 d\bar{V}'_1 d\bar{V}' \qquad (2.29)$$

حيث V هي القيمة المطلقة للسرعة النسبية الثابتة و σ هي نفسها في الحالتين (خاصة التناظر) و

$$\begin{cases} f_1 = f\left(\bar{r},\bar{V}_1,t\right) \;,\; f = f\left(\bar{r},\bar{V},t\right) \\ f'_1 = f\left(\bar{r},\bar{V}'_1,t\right) \;,\; f' = f\left(\bar{r},\bar{V}',t\right) \end{cases} \qquad (2.29)'$$

يمكن كتابة المقطع الفعال الكلي بالمكاملة على كل الزوايا المجسمة التي تحددها متجهة السرعة النسبية، كما في (2.20) عوضاً عن المكاملة على $\bar{V}'$ و $\bar{V}'_1$ لتأخذ $D_c f$ الشكل

$$D_c f = \int_{\bar{V}_1}\int_{\Omega} V\left(f'f'_1 - ff_1\right)\sigma d\Omega d\bar{V}_1 \qquad (2.29)''$$

نكتب أخيراً معادلة بولتزمان (2.8)

$$Df = D_c f$$

بالتفصيل حسب (2.4) و"(2.29)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \bar{r}}\frac{\partial \bar{r}}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \bar{V}}\frac{\partial \bar{V}}{\partial t} = \int_{\bar{V}_1}\int_{\Omega} V\left(f'f'_1 - ff_1\right)\sigma d\Omega d\bar{V}_1 \qquad (2.30)$$

لنطبق هذه المعادلة على حساب تغير القيمة الوسطية لدالة ما $\chi\left(\bar{r},\bar{V},t\right)$ تحدد إحدى خواص الجزيء بدليل الوضع $\bar{r}$ والزمن t. لدينا من (2.25)

$$n\left(\bar{r},t\right) = \int f\left(\bar{r},\bar{V}t\right)d\bar{V}$$

والاحتمال تعريفاً هو $\dfrac{f\left(\bar{r},\bar{V}t\right)}{n\left(\bar{r},t\right)}$ و

$$\left\langle \chi\left(\bar{r},t\right)\right\rangle = \frac{1}{n\left(\bar{r},t\right)}\int f\left(\bar{r},\bar{V},t\right)\chi\left(\bar{r},\bar{V},t\right)d\bar{V} \qquad (2.31)$$

إن معرفة تغيرات $\left\langle \chi\left(\bar{r},t\right)\right\rangle$، كتابة المعادلة التفاضلية التي يحققها يعني تطبيق معادلة بولتزمان على f في هذه المعادلة أي

$$\int (Df)\chi d\bar{V} = \int (D_c f)\chi d\bar{V} \qquad (2.32)$$

لنبدأ بحساب الطرف الأيسر : يمكننا تطبيق قاعدة لايبنيز وإدخال المؤثر التفاضلي على χ أيضاً

$$(Df)\chi = D(f\chi) - f(D\chi)$$

(نترك للقارئ التحقق مباشرة من هذه العلاقة والعلاقات التالية بالرجوع إلى مختلف الاشتقاقات في D).

إن مكاملة الطرف الأيمن في هذه العلاقة هي تعريفاً تطبيق المؤثر D على القيمة الوسطية لـ χ مضروبة بـ n، هذا بالنسبة للحد الأول أما تكامل الحد الثاني فهو القيمة الوسطية لـ $D\chi$ مضروبة بـ n.

لدينا إذاً من أجل تكامل الحد الأول

$$\frac{\partial}{\partial t}n\langle\chi\rangle + \frac{\partial}{\partial \bar{r}}\left\langle n\left\langle \bar{V}\chi\right\rangle\right\rangle + \int\frac{\bar{F}}{m}\frac{\partial}{\partial \bar{V}}(f\chi)d\bar{V}$$

وضعنا المؤثر الثالث لـ D على الشكل $\frac{\partial \bar{V}}{\partial t}\frac{\partial}{\partial \bar{V}}$ وفرضنا أن القوة $\bar{F}$ مستقلة عن السرعة لنظهر أن التكامل هو الدالة الأصلية $[f\chi]_{V=-\infty}^{V=+\infty} = 0$. لدينا في النهاية من أجل الطرف الأيسر لـ (2.32)

$$\int (Df)\chi d\bar{V} = \int D(f\chi)d\bar{V} - \int f(D\chi)d\bar{V}$$

$$= \frac{\partial}{\partial t}n\langle\chi\rangle + \frac{\partial}{\partial \bar{r}}\left(n\langle\bar{V}\chi\rangle\right) - n\langle D\chi\rangle \qquad (2.33)$$

نحسب الطرف الثاني في (2.32) بضرب (2.29) بـ $\chi(\bar{r},\bar{V},t)$ والمكاملة على $\bar{V}$ ليصبح التكامل على $\bar{V}$، $\bar{V}_1$، $\bar{V}'$، $\bar{V}_1'$. لنلاحظ أن الضرب بـ $\chi(\bar{r},\bar{V}_1,t)$ عوضاً عن $\chi(\bar{r},\bar{V},t)$ لا يغير قيمة التكامل لتناظر $\bar{V}$ و $\bar{V}_1$. نرمز لـ $\chi(\bar{r},\bar{V}_1,t)$ اختصاراً بـ χ_1 كما في '(2.29). وهكذا فإن

$$\int (D_c f)\chi d\bar{V} = \frac{1}{2}\iiiint d\bar{V}d\bar{V}_1 d\bar{V}'d\bar{V}_1'\left(f'f_1' - ff_1\right)V\sigma(\chi+\chi_1) \qquad (2.34)$$

ومن جهة أخرى فإن التناظر بين التصادم والتصادم المعاكس، بين $\bar{V}, \bar{V}_1$ و $\bar{V}', \bar{V}_1'$، يبين لنا أن

$$\iiiint d\bar{V}d\bar{V}_1 d\bar{V}'d\bar{V}_1' f'f_1' V\sigma(\chi+\chi_1) = \iiiint d\bar{V}d\bar{V}_1 d\bar{V}'d\bar{V}_1' ff_1 V\sigma(\chi'+\chi_1')$$

أي أن (2.34) هو

$$\mathscr{C}(\chi) = \frac{1}{2}\iiiint d\bar{V}d\bar{V}_1 d\bar{V}'d\bar{V}_1' ff_1 V\sigma\left((\chi'+\chi_1') - (\chi+\chi_1)\right) \qquad (2.34)'$$

حيث رمزنا له بـ $\mathscr{C}(\chi)$: نسبة تغير χ في واحدة الحجوم الناتجة عن التصادمات.

إن القوس الأخير هو التغير الكلي للمقدار χ نتيجة تصادم جزيئين

$$\Delta\chi = \chi' + \chi_1' - (\chi+\chi_1) \qquad (2.35)$$

نكتب أخيراً (2.32) بتبديل طرفها الأيسر بـ (2.33) والأيمن بـ '(2.34) مع أخذ (2.35) بعين الاعتبار

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(n\langle\chi\rangle\right) + \frac{\partial}{\partial \bar{r}}\left(n\langle\bar{V}\chi\rangle\right) - n\langle D\chi\rangle = \frac{1}{2}\iiiint d\bar{V}d\bar{V}_1 d\bar{V}'d\bar{V}_1' ff_1 V\sigma\Delta\chi = \mathscr{C}(\chi) \qquad (2.32)'$$

5.2- معادلة الاتصالية

تأخذ معادلة بولتزمان '(2.32) شكلاً في غاية البساطة عندما تخص الدالة χ مقداراً منحفظاً في التصادم، أي عندما يكون المقدار $\Delta\chi$ المعرف في (2.35) مساوياً للصفر فينعدم معه $\mathscr{C}(\chi)$ ونكتب '(2.32) عندئذ على الشكل

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle n\chi\rangle + \frac{\partial}{\partial \bar{r}}\langle n\bar{V}\chi\rangle = n\langle D\chi\rangle \qquad (2.36)$$

وضعنا n داخل القيمة الوسطية لأن $n\langle\chi\rangle = \langle n\chi\rangle$ حسب (2.31).

إن مقادير الجزيء المنحفظة في التصادم المرن هي كتلته m واندفاعه الخطي $\vec{P} = m\vec{V}$ وطاقته الحركية $\frac{1}{2}mV^2$، بفرض عدم تغير الطاقة الداخلية للجزيء في التصادم المرن. لدينا إذاً معادلات الانحفاظ التالية :

من أجل $\chi = m$

$$\frac{\partial}{\partial t}(nm) + \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\langle nm\vec{V}\rangle = 0 \qquad (2.36)_1$$

إن $n(\vec{r}, t)$ مستقل عن $\vec{V}$ و nm هو كثافة الكتلة في واحدة الحجوم. نرمز له بـ $\rho(\vec{r}, t)$ و $nm\langle\vec{V}\rangle$ هو التدفق الوسطي للكتلة : كمية الكتلة التي تجتاز واحدة السطوح وسطياً في واحدة الزمن نرمز لهذا التدفق بـ $\rho\langle\vec{V}\rangle$ وتصبح معادلة انحفاظ الكتلة :

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \vec{\nabla}\cdot\left(\rho\langle\vec{V}\rangle\right) = 0 \qquad (2.36)'_1$$

وهي معادلة الاتصالية المألوفة ولكن بتدفق وسطي (بسرعة وسطية) وتعرف باسم معادلة الاتصالية في ديناميك السوائل Hydrodynamics.

يجب من أجل $\chi = \vec{P}$ حساب $D\vec{P}$ وهو حساب سهل لأن $\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = 0$ (لانحفاظ $\vec{P}$) $\frac{\partial \vec{P}}{\partial \vec{r}} = 0$ لأن $\vec{P}$ و $\vec{r}$ متغيرات مستقلة بحيث لا يبقى في $D\vec{P}$ إلا الحدود الثلاثة الأخيرة من (2.5)

$$DP_i = \sum_j \frac{\partial P_i}{\partial V_j}\frac{\partial V_j}{\partial t} = \sum_j m\delta_{ij}\frac{F_j}{m} = F_i$$

و

$$D\vec{P} = \vec{F}$$

تأخذ (2.36) الشكل التالي من أجل كل مركبة $mV_i = P_i$ ؛ $\rho = nm$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\rho V_i\rangle + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j}\langle\rho V_j V_i\rangle = \left\langle\rho\frac{F_i}{m}\right\rangle \qquad (2.36)_2$$

نخرج $\rho = nm$ من تحت إشارة القيمة الوسطية ونكتب من أجل $i = 1, 2, 3$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho\langle V_i\rangle\right) + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\rho\langle V_j V_i\rangle\right) = \rho\frac{F_i}{m} \qquad (2.36)'_2$$

ونكتب هذه المعادلة بدليل المتجهة $\vec{U}$، الفرق بين المتجهة وقيمتها الوسطية. لدينا من التعريف

$$\vec{U} = \vec{V} - \langle\vec{V}\rangle$$

و $\langle\vec{U}\rangle = 0$

$$\langle V_j V_i\rangle = \left\langle\left(U_j + \langle V_j\rangle\right)\left(U_i + \langle V_i\rangle\right)\right\rangle$$

ومن جمعية القيمة الوسطية

$$= \langle U_j U_i\rangle + \langle V_j\rangle\langle V_i\rangle + \langle V_j\rangle\cancelto{0}{\langle U_i\rangle} + \cancelto{0}{\langle U_j\rangle}\langle V_i\rangle$$

نعرف تنسور الضغط بالعلاقة

$$P_{ij} = \rho\left\langle U_i U_j \right\rangle = P_{ji} \qquad (2.37)$$

ونكتب معادلة انخفاظ الاندفاع الخطي $(2.36)'_2$ على الشكل

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho\left\langle V_i\right\rangle\right) + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\rho\left\langle V_j\right\rangle\left\langle V_i\right\rangle\right) = -\sum_j \frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j} + \rho\frac{F_i}{m}$$

إنها معادلة أولر Euler، معادلة حركة السائل الماكروسكوبي. نجري الاشتقاق آخذين بعين الاعتبار معادلة الاتصالية $(2.36)_1$:

$$\underbrace{\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j}\rho\left\langle V_j\right\rangle\right)}_{=0}\left\langle V_i\right\rangle + \rho\left(\frac{\partial\left\langle V_i\right\rangle}{\partial t} + \left\langle V_j\right\rangle\sum_j \frac{\partial\left\langle V_i\right\rangle}{\partial x_j}\right) = -\sum_j \frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j} + \rho\frac{F_i}{m}$$

لكن الحد بين القوسين ليس سوى $\dfrac{d\left\langle V_i\right\rangle}{dt}$:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \sum_j \frac{\partial x_j}{\partial t}\frac{\partial}{\partial x_j}$$

ومنه الشكل الفيزيائي بالغ التعبير لتغير الاندفاع الخطي الوسطي في السائل

$$\rho\frac{d\left\langle V_i\right\rangle}{dt} = -\sum_j \frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j} + \rho\frac{F_i}{m}$$

ينتج تغير الاندفاع الخطي الوسطي لعنصر ما من عناصر السائل عن قوى الإجهاد (بما فيها الضغط P_{ii}) التي يمارسها السائل المحيط بهذا العنصر عليه وعن القوى الخارجية المؤثرة على السائل ككل.

لا نريد الذهاب أبعد مما فعلنا حتى الآن في ديناميك السوائل الخارج عن إطار هذا الكتاب ولذا فلن نحسب معادلة اتصالية الطاقة الحركية، الخ.

3. تطبيقات

3.1- الناقلية الكهربائية

أ- لنبين أولاً أن الصيغة (1.27) التي حصلنا عليها في تقريب ابتدائي لا تختلف عملياً عن النتيجة التي نحصل عليها في التقريب (2.10) لمعادلة بولتزمان، المكافئ لتكامل المسار (2.15). إن $f^{(0)}$ لغاز من الجسيمات ذات الشحنة e والكتلة m، والعدد n في واحدة الحجوم هو توزع ماكسويل – بولتزمان ((3.(2.2)) (في حالة التوازن الترموديناميكي) :

$$f^{(0)}\left(\vec{r}, \vec{V}, t\right) = n\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{\frac{1}{2}\frac{mV^2}{T}} \qquad (3.1)$$

سنفرض أن الجسيمات المشحونة أيونات تصطدم بجزيئات الغاز الأخرى – لتجنب حالة الإلكترونات في المعادن التي تبعثرها ذرات الشبكة في المعدن – ولنفرض كما في §1.6 أن الحقل الكهربائي ε ثابت ومتجانس واتجاهه Oz. إن $f^{(0)}$ تابعة لـ $|V|$ فقط، مستقلة عن $\vec{r}$ و t وبالتالي فإن صفتي الحقل الكهربائي تجعلانا نقبل أن f تابع لـ V_z فقط. ثم إن $\vec{F} = e\vec{\varepsilon}$ وهكذا فإن المؤثر التفاضلي D المعرف في (2.5) في معادلة بولتزمان سيقتصر على الحد $\frac{e\varepsilon}{m}\frac{\partial f}{\partial V_z}$ $\left(\dot{V}_z = \frac{e\varepsilon}{m}\right)$ وتأخذ المعادلة (2.10) الشكل

$$\frac{e\varepsilon}{m}\frac{\partial f}{\partial V_z} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \qquad (3.2)$$

لنفرض أن الحقل الكهربائي ε صغير بحيث يؤدي صغر الطرف الأيسر في هذه المعادلة إلى جعل الفرق

$$f - f^{(0)} = f^{(1)}$$

صغيراً جداً أمام f^0 ومشتقه بالنسبة لـ V_z معدوماً بحيث تأخذ (3.2) الشكل التقريبي

$$\frac{e\varepsilon}{m}\frac{\partial f^{(0)}}{\partial V_z} = -\frac{f^{(1)}}{\tau_0}$$

ونظراً لـ (3.1)

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial V_z} = \frac{df^{(0)}}{dE}\frac{\partial E}{\partial V_z} = \frac{df^{(0)}}{dE} mV_z = -\frac{f^{(0)}}{T} mV_z \qquad (3.1)'$$

حيث $E = \frac{1}{2}mV^2$ طاقة الأيون الحركية، ومنه

$$f^{(1)} = -e\varepsilon V_z \tau_0 \frac{df^{(0)}}{dE} = e\varepsilon V_z \tau_0 \frac{f^{(0)}}{T} \quad (3.3)$$

إن عنصر حجم التدفق هو $f\vec{V}$ وكثافة التيار في اتجاه الحقل ε هي

$$J_z = e\int fV_z d\vec{V} = e\int f^{(0)}V_z d\vec{V} + \frac{e^2\varepsilon}{T}\int V_z^2 \tau_0 f^{(0)} d\vec{V} \quad (3.4)$$

التكامل الأول معدوم لأن المقدار المكامل فردي، وهو بالمناسبة $n\langle V_z \rangle$ المساوية للصفر في حالة التوازن الترموديناميكي. نخرج من التكامل الثاني زمن الارتخاء، زمن العودة إلى التوازن والتكامل هو $n\langle V_z^2 \rangle$ تعريفاً ويساوي $n\frac{T}{m}$ $\left(E = \frac{1}{2}m\left|\vec{V}^2\right| = \frac{3}{2}T\right)$ وهكذا فإن

$$\sigma = \frac{J_z}{\varepsilon} = \frac{ne^2}{m}\tau_0 \quad (3.5)$$

الفرق الوحيد بين هذه النتيجة و(1.27) هو استبدال زمن الارتخاء τ_0 بالزمن الفاصل بين اصطدامين τ.

نصل إلى نتيجة مماثلة منطلقين من (2.15) والفارق الوحيد هو في كتابة J_z. تصبح (3.4) على الشكل

$$J_z = \frac{e^2\varepsilon}{T}\int V_z^2 \tau f^{(0)} d\vec{V} \quad (3.4)'$$

حيث τ هو الزمن الفاصل بين تصادمين وهو كمقلوبه λ المعرف بـ (1.6) تابع للسرعة ويقتضي حسابه معرفة المقطع الفعال، وهو أمر جد معقد. نفعل كما في حساب المسار الحر الوسطي بأخذ قيمة وسطية $\langle\tau\rangle$ نضعها خارج إشارة التكامل لنجد أخيراً أن

$$\sigma = \frac{J_z}{\varepsilon} = \frac{ne^2}{m}\langle\tau\rangle \quad (3.5)'$$

ونستخلص أن زمن الارتخاء يساوي وسطي الزمن الفاصل بين تصادمين.

ب- لننظر الآن بشكل أعمق إلى هذه المسألة من وجهة نظر التصادم بين الأيونات وجزيئات الغاز الأخرى، لتكن e، m_1 شحنة الأيون وكتلته و n_1 عدد الأيونات في واحدة الحجوم؛ m_2 و n_2 $(e = 0)$ كتلة الجزيئات الأخرى وعددها في واحدة الحجوم. لنكتب معادلة بولتزمان من أجل القيمة الوسطية $\langle V_z \rangle$ للأيونات في حقل كهربائي ثابت ومتجانس ε : تأخذ المعادلة '(2.32) الشكل

$$n_1 \frac{\partial}{\partial t}\langle V_z \rangle - n_1 \frac{F}{m_1} = \mathscr{C}(V_z) \quad (3.6)$$

ذلك أن الحد بـ $\frac{\partial}{\partial \vec{r}}$ يساوي الصفر، لا تتوقف قيم $\vec{V}$ $(\vec{P})$ في فضاء الطور على قيم الإحداثيات الأخرى و $\left\langle \frac{\partial V_z}{\partial t} \right\rangle = \frac{F}{m_1} = e\varepsilon$ مقدار ثابت. نضرب طرفي المعادلة بكتلة الأيون m_1 لنحصل على معادلة تغير القيمة الوسطية للاندفاع الخطي P_z في الحالة المستقرة، $\frac{\partial}{\partial t}\langle V_z \rangle = 0$:

$$n_1 e\varepsilon + \mathscr{C}\langle P_z \rangle = 0 \qquad (3.7)$$

من جهة أخرى فإن اصطدام الأيونات فيما بينها اصطدام مرن يحفظ الاندفاع الخطي أي أن تغيرات P_z ناتجة عن التصادم بين الأيونات والجزيئات الحيادية. إن احتمال اصطدام الأيون في واحدة الزمن بالجزيئات الأخرى معرف بـ (1.7)

$$\tau^{-1} = \lambda = n_2 \sigma_{im} \left\langle |\vec{V}| \right\rangle \qquad (3.8)$$

حيث σ_{im} (الذي يحل هنا محل σ_0) هو المقطع الفعال الكلي لتصادم الأيون والجزيء الحيادي. رأينا كذلك في حساب القيمة الوسطية للسرعة النسبية أن

$$\langle V^2 \rangle = \langle V_1^2 \rangle + \langle V_2^2 \rangle \simeq \langle V \rangle^2$$

حيث أهملنا الانحراف التربيعي الوسطي لـ V المعرف في ((1.22).3). لدينا إذاً

$$\langle V \rangle^2 = 3T\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) = \frac{3T}{m} \qquad (3.9)$$

حيث m الكتلة المختصرة.

لنذكر بالعلاقة بين السرعة في نظمتي المحاور اللتين مبدؤهما 0 و c (مركز الكتلة)

$$\vec{V}_1 = \vec{V}_c + \frac{m}{m_1}\vec{V}$$

ومنه تغير اندفاع الإيون نتيجة التصادم $\Delta\vec{p}$

$$m_1\left(\vec{V}_1' - \vec{V}_1\right) = m\left(\vec{V}' - \vec{V}\right)$$

لنكتب الطرف الأخير بدليل القيمة المطلقة الثابتة للسرعة النسبية $|V'| = |V|$ وذلك بإسقاط $\vec{V}'$ على اتجاه الأيون الوارد وعلى الاتجاه العمودي عليه $\widehat{\vec{V}, \vec{V}'} = \theta$ ؛ يصبح الطرف الثاني مساوياً لـ

$$m\left[(\cos\theta - 1)V + V_\perp'\right]$$

عندما نأخذ القيمة الوسطية لهذا المقدار فإن $\langle V_\perp' \rangle = 0$ لأن $\vec{V}'$ يأخذ كل الاتجاهات الممكنة وبالتالي فإن $\langle \cos\theta \rangle = 0$ ومنه

$$\Delta\vec{p} = -m\langle \vec{V} \rangle = -m\langle \vec{V}_1 - \vec{V}_2 \rangle$$

لنفرض أن الجزيئات الحيادية ثابتة بالنسبة لنظمة المحاور المرتبطة بجدران الوعاء $V_2 = 0$ و

$$\Delta\vec{p} = -m\left\langle \vec{V}_1 \right\rangle \tag{3.10}$$

إن تغير اندفاع الأيون الكلي في واحدة الزمن هو مسقط هذا المقدار على Oz مضروباً باحتمال الاصطدام (3.8) مضافاً إليه $\Delta p = e\varepsilon\Delta t$ الناتج عن وجود الحقل الكهربائي. وهو تغير مساو للصفر في الحالة المستقرة

$$e\varepsilon - \lambda m\left\langle V_z \right\rangle = 0 \tag{3.11}$$

ومنه الناقلية الكهربائية

$$\sigma = \frac{J_z}{\varepsilon} = \frac{n_1 e\left\langle V_z \right\rangle}{\varepsilon} = \frac{n_1 e^2}{\lambda m} \tag{3.12}$$

ثم نظراً لـ (3.8) و (3.9)

$$\sigma = \frac{n_1 e^2}{n_2 \sigma_{im}} \cdot \frac{1}{\sqrt{3mT}} \tag{3.12'}$$

<u>ملاحظة</u> :

كثيراً ما ندخل في حساب σ نسبة الكتلة المختصرة إلى كتلة الأيون

$$m = \xi m_1 \quad , \quad \xi = \frac{m}{m_1} = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

تحدد ξ الجزء الذي يفقده اندفاع الأيون الخطي $m_1\left\langle V_1 \right\rangle$ في كل اصطدام فإذا كان قريباً من الواحد $m_1 << m_2$ فإن الأيون يفقد كل اندفاعه في تصادمه مع الجزيئات الحيادية الأثقل منه بكثير ولا يترك الاصطدام أي أثر لاندفاع الأيون السابق له؛ وعلى العكس إذا كانت $m_1 >> m_2$ $\xi \approx \frac{m_2}{m_1}$ فلا يفقد الأيون وسطياً إلا جزءاً يسيراً من اندفاعه نتيجة اصطدامه بجزيئات حيادية أخف منه بكثير وتتوقف سرعته بعد الاصطدام على سرعته السابقة له وبالتالي فإن ξ يأخذ بعين الاعتبار استمرار مفعول السرعة السابقة للاصطدام على السرعة بعده. ولذا نكتب الناقلية الكهربائية في (3.12) مثلاً على الشكل

$$\sigma = \frac{n_1 e^2}{\lambda \xi m_1} \tag{3.12''}$$

لنفرض أن الجزيئات الحيادية ثابتة بالنسبة لنظمة المحاور المرتبطة بجدران الوعاء $V_2 = 0$ و

$$\Delta\bar{p} = -m\langle \bar{V}_1 \rangle \qquad (3.10)$$

إن تغير اندفاع الأيون الكلي في واحدة الزمن هو مسقط هذا المقدار على Oz مضروباً باحتمال الاصطدام (3.8) مضافاً إليه $\Delta p = e\varepsilon\Delta t$ الناتج عن وجود الحقل الكهربائي. وهو تغير مساو للصفر في الحالة المستقرة

$$e\varepsilon - \lambda m\langle V_z \rangle = 0 \qquad (3.11)$$

ومنه الناقلية الكهربائية

$$\sigma = \frac{J_z}{\varepsilon} = \frac{n_1 e\langle V_z \rangle}{\varepsilon} = \frac{n_1 e^2}{\lambda m} \qquad (3.12)$$

ثم نظراً لـ (3.8) و (3.9)

$$\sigma = \frac{n_1 e^2}{n_2 \sigma_{im}} \cdot \frac{1}{\sqrt{3mT}} \qquad (3.12)'$$

ملاحظة :

كثيراً ما ندخل في حساب σ نسبة الكتلة المختصرة إلى كتلة الأيون

$$m = \xi m_1 \quad , \quad \xi = \frac{m}{m_1} = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

تحدد ξ الجزء الذي يفقده اندفاع الأيون الخطي $m_1\langle V_1 \rangle$ في كل اصطدام فإذا كان قريباً من الواحد $m_1 << m_2$ فإن الأيون يفقد كل اندفاعه في تصادمه مع الجزيئات الحيادية الأثقل منه بكثير ولا يترك الاصطدام أي أثر لاندفاع الأيون السابق له؛ وعلى العكس إذا كانت $m_1 >> m_2$ $\xi \simeq \frac{m_2}{m_1}$ فلا يفقد الأيون وسطياً إلا جزءاً يسيراً من اندفاعه نتيجة اصطدامه بجزيئات حيادية أخف منه بكثير وتتوقف سرعته بعد الاصطدام على سرعته السابقة له وبالتالي فإن ξ يأخذ بعين الاعتبار استمرار مفعول السرعة السابقة للاصطدام على السرعة بعده. ولذا نكتب الناقلية الكهربائية في (3.12) مثلاً على الشكل

$$\sigma = \frac{n_1 e^2}{\lambda \xi m_1} \qquad (3.12)''$$

2.3- النشر الاضطرابي لمعادلة بولتزمان

ليس لمعادلة بولتزمان، مثلها مثل غيرها من المعادلات التي تطرأ في الفيزياء، حلول مضبوطة إلا في حالات نادرة. فكتابة معادلة تفاضلية أو تكاملية لتوصيف ظاهرة فيزيائية – تقليدية أو كمومية – لا تتضمن بالضرورة إمكانية التوصيف الكمي الدقيق لهذه الظاهرة. وهكذا نرى الفيزيائي والرياضي على السواء يكرسان حيزاً هاماً من نشاطاتهما في البحث عن حلول تقريبية لمعادلات الفيزياء؛ ومهمة الفيزيائي هي تحديداً محاولة تقييم الأهمية النسبية لكل مفعول يضاف إلى المعادلة؛ وذلك بمقارنة أخذ المفاعيل الجديدة بعين الاعتبار في المعادلات مع النتائج التجريبية. نطرح الموضوع رياضياً، هنا وفي الكهرطيسية وبشكل خاص في ميكانيك الكم على النحو التالي : لنفرض أننا نعرف حلاً مضبوطاً لمعادلة تفاضلية، أو تفاضلية تكاملية لدالة معبرة عن مقدار فيزيائي، لنقل تحديداً عن طاقة النظمة – الهاميلتوني – $f(E)$؛ نرمز للمؤثر التفاضلي، أو التفاضلي التكاملي بـ $\mathscr{D}$ وللحل المضبوط بـ $f^{(0)}(E_0)$ أي أن

$$\mathscr{D} f^{(0)}(E_0) = 0$$

ولنفرض أن تغيراً طفيفاً قد طرأ على قيمة الطاقة E_0 المحققة لهذه المعادلة، أن نفرض على سبيل المثال أن النظمة كانت حرة – E_0 طاقتها الحركية – وأن تفاعلاً صغيراً – طاقة كامنة صغيرة – أضيف إلى الطاقة الحرة؛ نرمز له بـ φ، $\varphi << E_0$ ولنفرض أنه من الممكن نشر الدالة f بدليل قوى هذا المتغير الإضافي الصغير

$$f(E) = f(E_0 + \varphi) = f^0(E_0)\left(1 + \alpha\varphi + \beta\varphi^2 + \gamma\varphi^3 + \ldots\right) \qquad (3.13)$$

نبحث عن حل للمعادلة $\mathscr{D}f = 0$ بحل المعادلات المتتالية $\mathscr{D}f^{(0)}\alpha\varphi = 0$، $\mathscr{D}f^{(0)}\beta\varphi^2 = 0$، الخ... ولا معنى للتقريب إلا إذا قابلت التقريبات الأولى، لنقل من الدرجة الثانية بـ φ، الواقع التجريبي.

نكتب بصورة عامة المؤثر التفاضلي التكاملي $\mathscr{D}$، كما في معادلة بولتزمان على الشكل $\mathscr{D} = D - D_c$

$$Df = D_c f$$

ونفترض أن الحل المضبوط الذي بين أيدينا $f^{(0)}$ هو الذي يعدم الطرف الثاني في معادلة بولتزمان

$$D_c f^{(0)} = 0 \qquad (3.14)$$

ولذا نقول عن f الذي يحقق المعادلة، الذي يأخذ التصادم بعين الاعتبار، إنه الحل مع طرف ثانٍ. لنكتب (3.13) على الشكل

$$f = f^0(1 + \phi) \qquad (3.15)$$

حيث رمزنا لـ $\alpha\varphi + \beta\varphi^2 + \ldots$ بـ ϕ، الدالات هنا تابعة لـ $(\vec{r}, \vec{V}, t)$. سنهمل في هذا التقريب $Df^0\phi$ الذي يأخذ مشتقات المقدار الصغير بعين الاعتبار أمام $Df^{(0)}$ ونكتب معادلة بولتزمان على الشكل

$$Df \simeq Df^{(0)} = D_c f \qquad (3.16)$$

نفتش عن حل لهذه المعادلة على مرحلتين :

1- اختيار دالة تجربة $f^{(0)}$ تحقق المعادلتين $Df^{(0)} \neq 0$ و $D_c f^{(0)} = 0$.

نلاحظ أولاً أن توزع ماكسويل في حالة التوازن الترموديناميكي الذي أشرنا إليه في (3.1) ونرمز له هنا بـ $F^{(0)}$، يحقق معادلة بولتزمان بدون طرف ثان

$$DF^{(0)} = n\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} De^{-\frac{1}{2}\frac{mV^2}{T}} = 0 \tag{3.17}$$

لأن $\frac{\partial F^0}{\partial t} = 0$ و $\frac{\partial F^{(0)}}{\partial \bar{r}} = 0$ و $\frac{\partial \bar{V}}{\partial t} = 0$ (لا توجد قوى خارجية مؤثرة). علينا إذاً الابتعاد عن هذا الحل بأخذ دالة تجربة نستبدل فيها بـ V^2 $\left(V - \langle V \rangle\right)^2$ بدون تغيير في معامل التنظيم، الذي كان ثابتاً في (3.17) وجعل $DF^{(0)} = 0$ ولكنه أصبح متغيراً هنا $n = n(\bar{r}, t)$ و $T = T(\bar{r}, t)$. نكتب إذاً

$$f^{(0)} = n\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}\frac{m(V - \langle V \rangle)^2}{T}} \tag{3.18}$$

حيث $\langle V \rangle$ تابعة أيضاً لـ $(\bar{r}, t)$. إن

$$Df^{(0)} \neq 0$$

ونريد أن نتحقق من (3.14)، من أن $f^{(0)}$ حل مضبوط لمعادلة بولتزمان بدون طرف ثان

$$D_c f^{(0)} = 0$$

يجب لكي يتحقق هذا الشرط أن ينعدم المقدار تحت إشارة التكامل في تعريف $D_c f$ في (2.29)، أي أن يكون

$$f^{(0)}\left(\bar{V}\right) f^{(0)}\left(\bar{V}_1\right) = f^{(0)}\left(\bar{V}'\right) f^{(0)}\left(\bar{V}_1'\right) \tag{3.19}$$

نحول هذه العلاقة إلى علاقة بين السرعات قبل وبعد الاصطدام بأخذ لوغاريتم هذه العلاقة من (3.18) ونشره لإثبات أن

$$\frac{1}{2}m\left(V - \langle V \rangle\right)^2 + \frac{1}{2}m\left\langle V_1 - \langle V \rangle\right\rangle^2 = \text{ثابت} \tag{3.20}$$

إنه

$$\frac{1}{2}mV^2 + \frac{1}{2}mV_1^2 - \left(m\bar{V} + m\bar{V}_1\right)\left\langle \bar{V} \right\rangle + m\langle V \rangle^2$$

إن الحد الأول هو الطاقة الحركية للجسيمين المتصادمين قبل الاصطدام الذي يبقى ثابتاً بعد الاصطدام، والحد الثاني هو اندفاع مركز الكتلة، الذي يبقى ثابتاً، مضروباً بالمقدار الثابت $\langle V \rangle$ وكذا الأمر بالنسبة للحد الثالث والأخير.

2- اختيار دالة تجربة ϕ بحيث يحقق التقريب $f = f^{(0)} + f^{(0)}\phi$ المعادلة $Df^{(0)} = D_c f$.

نحسب $D_c f$ كما في (2.29) :

$$ff_1 = \left[f^{(0)}(1 + \phi)\right]\left[f^{(0)}(1 + \phi)\right]_1 = f^0 f_1^0 (1 + \phi + \phi_1)$$

حيث أهملنا الحد من الدرجة الثانية بـ ϕ، $\phi\phi_1$.

وكذلك بالنسبة ff'_1 لنجد بالاستعانة بـ (3.19) وبالتعاريف التي وضعناها في '(2.29) أن

$$D_c f = \int\int d\vec{V}_1 d\Omega f^{(0)} f_1^{(0)} V\sigma\Delta\phi \qquad (3.21)$$

حيث التغير الكلي للمقدار ϕ، كما في (2.35)، نتيجة التصادم

$$\Delta\phi = \phi' + \phi'_1 - (\phi + \phi_1)$$

وتصبح المعادلة (3.16) حيث $f^{(0)}$ معرف بـ (3.18)

$$Df^{(0)} = \iint d\vec{V}_1 d\Omega f^{(0)} f_1^{(0)} V\sigma\Delta\phi \qquad (3.16)'$$

إن الطرف الثاني في هذه المعادلة تابع خطي للدالة المجهولة ϕ التي يجب اختيارها بحيث تحقق المعادلة '(3.16). يمكن أن نضع شروطاً يتعين على ϕ تحقيقها؛ يمكن على سبيل المثال أن نتطلب من f أن تحقق المعادلات التي تحققها $f^{(0)}$ أي أن تحافظ المقادير n، $\langle\vec{V}\rangle$ و T على فحواها، أي أن تكون n القيمة الوسطية لعدد الجسيمات في واحدة الحجوم و $\langle\vec{V}\rangle$ القيمة الوسطية للسرعة و T القيمة الوسطية للطاقة الحركية. نتطلب بالتالي أن تتحقق العلاقات التالية

$$\int f d\vec{V} = n(\vec{r}, t)$$

$$\int f\vec{V} d\vec{V} = \langle\vec{V}(\vec{r}, t)\rangle \qquad (3.22)$$

$$\frac{1}{n}\int f\left[\frac{1}{2}m\left(V - \langle V\rangle\right)^2\right] d\vec{V} = T(\vec{r}, t)$$

وعليه فإن على $f^{(0)}\phi$ تحقيق المعادلات التالية – لأن $f^{(0)}$ تحقق المعادلات أعلاه و $f = f^0 + f^0\phi$ حسب (3.15) :

$$\int f^{(0)}\phi d\vec{V} = 0$$

$$\int f^{(0)}\phi\vec{V} d\vec{V} = 0 \qquad (3.23)$$

$$\int f^{(0)}\phi\left[V - \langle V\rangle\right]^2 d\vec{V} = 0$$

إن الفرق بين متجهة السرعة وقيمتها الوسطية الذي رمزنا له بـ $\vec{U}$ في الفقرة السابقة (§2.5)

$$\vec{U} = \vec{V} - \langle\vec{V}\rangle \qquad (3.24)$$

يساوي الصفر في حالة التوازن الترموديناميكي. ولذا ننشر $f(\vec{U})$ كما في (3.13) بجوار القيمة $\vec{V} - \langle\vec{V}\rangle$ المقابلة لـ $f^{(0)}$، تأخذ $\phi = \alpha\varphi + \beta\varphi^2 + ...$ في هذه الحالة الشكل التانسوري

$$\phi = \sum_{i=1}^{3}\alpha_i U^i + \sum_{i,j=1}^{3}\beta_{ij} U^i U^j + ... \qquad (3.24)$$

حيث المقادير α_i، β_{ij}،... وسطاء يجب تعيينها بحيث تتحقق المعادلة '(3.16) من أجل كل قيم $\vec{V}$؛ وهو أمر مستحيل إن نحن أبقينا على الشكل '(3.16) لأن الطرف الأيسر لا يتوقف إلا على $\vec{U}$ بينما

يتوقف الطرف الأيمن على الجداءات التانسورية ولذا فيجب الاستغناء عن المساواة '(3.16) والنظر إليها على أنها محققة وسطياً أي أن نضرب طرفيها بدالة $\psi(\vec{V})$ والمكاملة على كل قيم $\vec{V}$ فنكتب

$$\int Df^{(0)}\psi(\vec{V})d\vec{V} = \int D_c f\,\psi(\vec{V})d\vec{V} \qquad (3.16)''$$

ونتخلص على هذا النحو من التبعية لـ $\vec{V}$. واضح أن ϕ التي تحقق '(3.16) تحقق أيضاً "(3.16) ولكن العكس ليس صحيحاً. يجب لكي يكون صحيحاً أن تتحقق "(3.16) من أجل كل الدالات $\psi(\vec{V})$ الممكنة. لا ننسى أن $Df^{(0)} \simeq Df$ وبالتالي فإن المعادلة "(3.16) هي المعادلة (2.32) التي تحققها القيمة الوسطية لـ ψ : يجب إذاً أن تحقق القيم الوسطية لكل الدالات الممكنة هذه المعادلة حتى تكون '(3.16) صحيحة. إلا أننا نكتفي عادة بعدد من الدالات ψ مساو لعدد الوسطاء الداخلة في تعريف ϕ، وليكن q هذا العدد. نحصل، في حال اختيارنا لـ q دالة تجربة ψ تحقق المعادلة "(3.16)، على q معادلة جبرية بالوسطاء نستخرج منها قيم الوسطاء، نضعها في '(3.16) آملين أن تنطبق على الحل المنشود. نقترب من هذا الحل أكثر فأكثر كلما كبر عدد الوسطاء وازداد معه عدد دالات التجربة ψ التي تحقق المعادلة "(3.16).

3.3– حساب معامل اللزوجة

لنعد إلى الحالة التي درسناها في (§1.3) حيث للغاز سرعة وسطية باتجاه Ox تابعة لـ z. نرمز لها بـ $\langle V_x(z)\rangle$، ونريد كما في (1.10) حساب عنصر التانسور من الرتبة الثانية P_{zx}. لن نهتم في تعريفنا لـ $f^{(0)}$ في (3.18) إلا بالتغيرات بالنسبة لـ z، ولذا فإننا سنكتبه على الشكل

$$f^{(0)}(\vec{r},\vec{V},t) = n\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}\frac{m}{T}\left[(V_x-\langle V_x\rangle)^2+V_y^2+V_z^2\right]} \qquad (3.25)$$

سنحسب $Df^{(0)}$ بدليل المتجهة $\vec{U} = \vec{V} - \langle\vec{V}\rangle$ حيث

$$U_x = V_x - \langle V_x(z)\rangle \quad ، \quad U_y = V_y \quad ، \quad U_z = V_z$$

إن القوى الخارجية $\vec{F}$ معدومة و n و T مقداران ثابتان، أي أن

$$Df^{(0)} = V_z\frac{\partial f^{(0)}}{\partial z} = V_z\frac{\partial f^{(0)}}{\partial U_x}\frac{\partial U_x}{\partial z} \qquad (3.25)'$$

إن

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial U_x} = -\frac{m}{T}U_x f^{(0)}$$

و

$$\frac{\partial U_x}{\partial z} = -\frac{\partial\langle V_x\rangle}{\partial z}$$

نبدل في '(3.25) ونكتب المعادلة '(3.16) على الشكل

$$Df^{0}(\bar{U}) = \frac{m}{T}\frac{\partial\langle V_x\rangle}{\partial z} f^{(0)} U_z U_x = \iint d\bar{U}_1 d\Omega f^{(0)}(\bar{U}) f_1^{(0)}(U_1) V\sigma\Delta\phi \qquad (3.26)$$

يسهل علينا الشكل الذي أخذه $Df^{(0)}$ اختيار ϕ في (3.24) لأنه متوقف على مركبة واحدة للتانسور من الرتبة الثانية $U_z U_x$؛ يجب أن يتوقف الحد الأيمن على نفس المركبة حتى تكون المعادلة (3.26) مستقلة عن دوران نظمات المحاور. نأخذ إذاً ϕ على الشكل

$$\phi = A U_z U_x \qquad (3.27)$$

لدينا هنا وسيط واحد A تابع عادة لـ $|\bar{U}|$ ولكننا سنعتبره ثابتاً ونحدد قيمته حسب الطريقة "(3.16). سنختار المركبة $U_z U_x$ كدالة تجربة ψ ونكتب "(3.16) من أجل هذه الدالة والمعادلة (3.26) على الشكل

$$\frac{m}{T}\frac{\partial\langle V_x\rangle}{\partial z}\int f^{(0)}(\bar{U}) U_z^2 U_x^2 d\bar{U} = A\iiint d\bar{U}_1 d\Omega f^{(0)} f_1^{(0)} V\sigma\Delta(U_z U_x) U_z U_x d\bar{U} \qquad (3.28)$$

لا تعترض حساب الطرف الأيسر في هذه المعادلة أيه صعوبة فالتكامل فيه هو جداء ثلاثة تكاملات مستقلة عن بعضها

$$n\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{2T}U_y^2} dy \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{2T}U_z^2} U_z^2 dz \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{2T}U_x^2} U_x^2 dx$$

التكامل الغاوصي الأول يساوي $\sqrt{\frac{\pi 2T}{m}}$ والثاني هو القيمة الوسطية لـ U_z^2 مضروبة بمعامل التنظيم $\sqrt{\frac{2\pi T}{m}}$ وكذلك التكامل الثالث القيمة الوسطية لـ U_x^2 مضروبة بنفس معامل التنظيم؛ وبما أنهما محسوبتان في حالة التوازن الترموديناميكي فإن كلاً منهما تساوي لـ $\frac{T}{m}$. وهكذا فالتكامل في هذا الطرف الأيسر هو

$$n\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{\pi 2T}{m}\frac{2\pi T}{m}}\cdot\left(\frac{T}{m}\right)^2 = n\left(\frac{T}{m}\right)^2$$

مما يختزل الطرف الأيسر كله إلى

$$\frac{m}{T} n\left(\frac{T}{m}\right)^2 \frac{\partial\langle V_z\rangle}{\partial z} = n\frac{T}{m}\frac{\partial\langle V_z\rangle}{\partial z} \qquad (3.29)$$

1– حساب التكامل على الزاوية المجسمة :

لنكامل في الطرف الأيمن، الذي نرمز له بـ I، على الزاوية المجسمة $d\Omega$ مبتدئين بملاحظة أن الانتقال من السرعة النسبية $\bar{v} = \bar{V} - \bar{V}_1$ إلى السرعة $\bar{U} = \bar{V} - \langle\bar{V}\rangle$ انسحاب يمكن تطبيقه على كل المتجهات

وبشكل خاص على سرعة مركز الكتلة $\vec{V}_c$ التي نحولها إلى $\vec{V}_C = \vec{V}_c - \langle \vec{V} \rangle$ بحيث يمكننا أن نكتب كما في (2.19) أن

$$\vec{U} = \vec{V}_C + \frac{1}{2}\vec{V} \qquad \vec{U}_1 = \vec{V}_C - \frac{1}{2}\vec{V} \tag{3.30}$$

ولدينا طبعاً ذات العلاقات بعد الاصطدام بالنسبة لـ U' ، U_1' ، V' (V_C' ثابتة) نرى بسهولة أن

$$U_z U_x + U_{1_z} U_{1_x} = 2V_{C_z} V_{C_x} + \frac{1}{2} V_z V_x$$

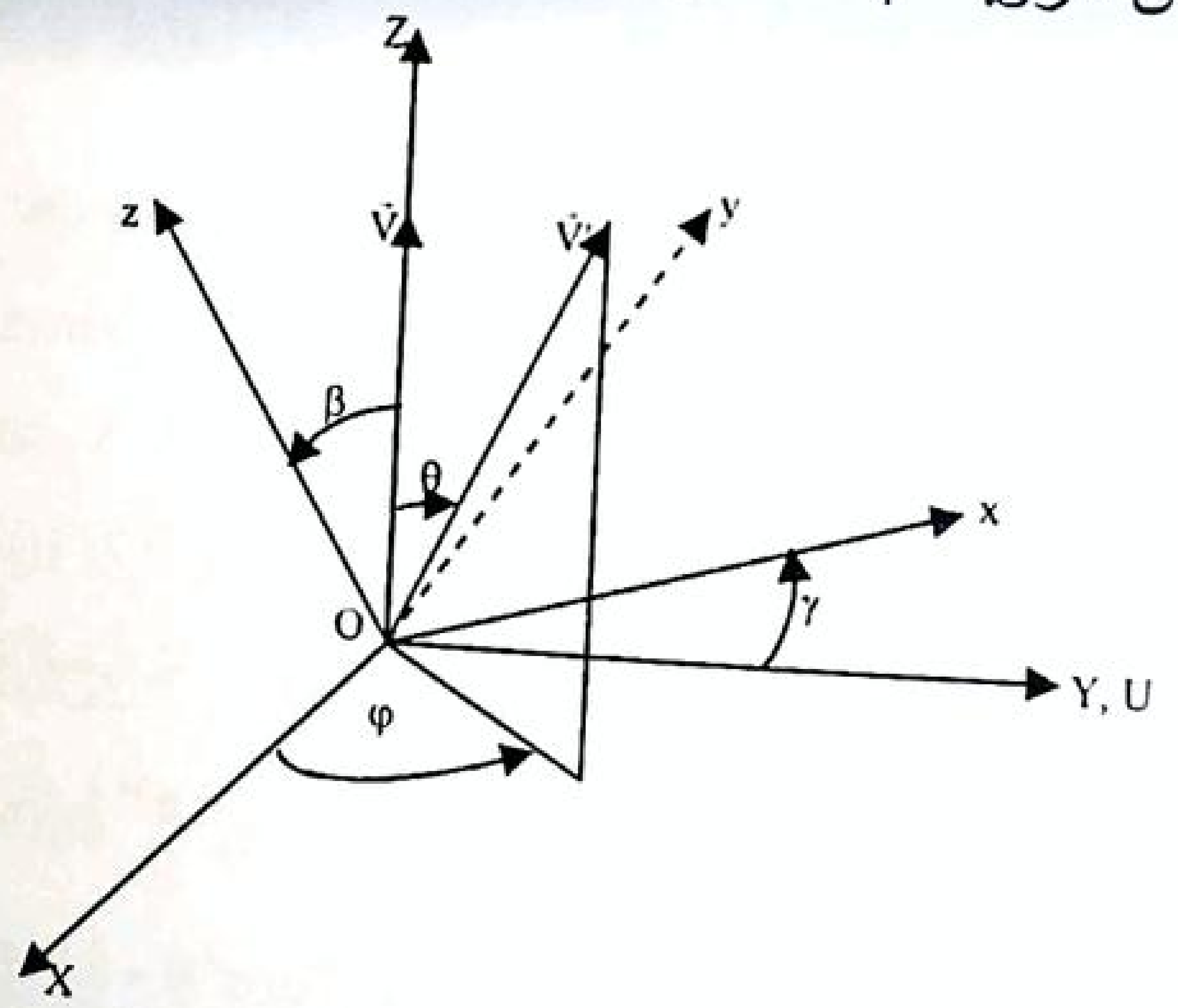
وكذلك الأمر بالنسبة للعلاقات بعد الاصطدام، أي أن

$$\Delta(U_z U_x) = U_z' U_x' + U_{1_z}' U_{1_x}' - U_z U_x - U_{1_z} U_{1_x} = \frac{1}{2}\left(V_z' V_x' - V_z V_x\right)$$

وهكذا فالتكامل على الزاوية المجسمة $d\Omega$ ولنرمز له بـ J هو

$$J = \frac{1}{2}\int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sin\theta V\sigma \left[V_z' V_x' - V_z V_x\right] \tag{3.31}$$

لنأخذ المتجهة $\vec{V}$ في اتجاه OZ في نظمة المحاور المرتبطة بمركز الكتلة XYZ؛ يعمل $\vec{V}'$ الزاوية θ مع $\vec{V}$، نأخذ OX كمبدأ لقياس الزاوية φ، الشكل. 8



الشكل. 8

وهكذا فإن مركبات $\vec{V}$ في هذه النظمة هي

$$\vec{V} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ V \end{pmatrix} \tag{1}$$

و $\vec{V}'$ هي

$$\bar{V}' = \begin{pmatrix} V\sin\theta\cos\varphi \\ V\sin\theta\sin\varphi \\ V\cos\theta \end{pmatrix} \qquad (2)$$

ننتقل من هذه النظمة (الثابتة - أي المتحركة حركة مستقيمة منتظمة على وجه التحديد) إلى نظمة المختبر xyz باستعمال مصفوفة الانتقال ((I.5.(1.17)) وسنرمز هنا لزاويا أولر بـ α، β، γ بدلاً عن ψ، θ، φ ونأخذ $\alpha = \frac{\pi}{2}$ تسهيلاً. نطابق الخط العقدي على المحور OY فتصبح مصفوفة الانتقال

$$\begin{pmatrix} -\sin\gamma\cos\beta & \cos\gamma & \sin\gamma\sin\beta \\ -\cos\gamma\cos\beta & -\sin\gamma & \cos\gamma\sin\beta \\ \sin\beta & 0 & \cos\beta \end{pmatrix} \qquad (3)$$

نطبق هذه المصفوفة على (1) فنحصل على مركبات $\bar{V}$ في النظمة xyz

$$\bar{V} = \begin{pmatrix} V\sin\gamma\sin\beta \\ V\cos\gamma\sin\beta \\ V\cos\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix} \qquad (4)$$

وعلى (2) آخذين (4) بعين الاعتبار فنجد على ألا ننسى أن $|\bar{V}| = |\bar{V}'|$،

$$\bar{V}' : \quad V'_x = -V_z\sin\gamma\sin\theta\cos\varphi + V\cos\gamma\sin\theta\sin\varphi + V_x\cos\theta$$

$$V'_z = V\sin\beta\sin\theta\cos\varphi + V_z\cos\theta$$

ومنه

$$\begin{aligned} V'_zV'_x - V_zV_x = & -V_zV_x\sin^2\theta\cos^2\varphi + V^2\sin\beta\cos\gamma\sin^2\theta\sin\varphi\cos\varphi \\ & + VV_x\sin\beta\sin\theta\cos\theta\cos\varphi - V_z^2\sin\gamma\sin\theta\cos\theta\cos\varphi \\ & + VV_z\cos\gamma\sin\theta\cos\theta\sin\varphi + V_zV_x\cos^2\theta - V_zV_x \end{aligned} \qquad (5)$$

إن التكامل على φ في (2.30) يساوي الصفر من أجل الحدود التي هي بـ $\sin\varphi\cos\varphi$، $\cos\varphi$، $\sin\varphi$ أي أن تكاملات الحد الثاني والثالث والرابع والخامس معدومة، و $\int_0^{2\pi}\sin^2\varphi\, d\varphi = \int_0^{2\pi}\cos^2\varphi\, d\varphi = \pi$ وهكذا فإن تكامل (5) من أجل φ هو

$$-\pi V_zV_x\sin^2\theta + 2\pi V_zV_x\left(\cos^2\theta - 1\right) = -3\pi V_zV_x\sin^2\theta$$

وأخيراً

$$J = -\frac{3\pi}{2}V_zV_xV\int_0^{\pi}\sigma(V,\theta)\sin^3\theta d\theta \qquad (3.31)'$$

نسمي التكامل مضروباً بـ 2π المقطع الفعال الكلي في حساب اللزوجة ونرمز له بـ $\sigma_\eta(V)$

$$\sigma_\eta(V) = 2\pi\int_0^{\pi}\sigma(V,\theta)\sin^3\theta d\theta \qquad (3.32)$$

وهكذا فالتكامل

$$J = -\frac{3}{4}V_zV_xV\sigma_\eta(V) \qquad (3.31)''$$

2- حساب التكامل السداسي على $\bar{U}$ و $\bar{U}_1$:

نضع هذه النتيجة في I، تكامل الطرف الأيمن لـ (3.28) على $\bar{U}$ و $\bar{U}_1$ المعرفتين بـ (3.30). نكتب عنصر الحجم $d\bar{U} \times d\bar{U}_1 = d\bar{V} \times d\bar{V}_C$ والتكامل في الطرف الأيمن، آخذين بعين الاعتبار (3.18) بالإضافة إلى (3.30)، على الشكل

$$I = -\frac{3}{4}n^2\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty} d\bar{V} d\bar{V}_C e^{-\frac{m}{T}\left(V_C^2 + \frac{1}{4}V^2\right)} \times \left[V_{C_z}V_{C_x} + \frac{1}{4}V_zV_x + \frac{1}{2}V_{C_z}V_x + \frac{1}{2}V_{C_x}V_z\right] V_zV_x\sigma_\eta(V) \qquad (3.33)$$

نلاحظ أن التكامل على القوى الفردية لمركبات V يساوي الصفر وأنه يمكننا الفصل بين التكامل على $\bar{V}_C$ الذي يعطي $\left(\frac{\pi T}{m}\right)^{3/2}$ والتكامل على $d\bar{V}$:

$$\frac{1}{4}\int_{-\infty}^{+\infty} d\bar{V} e^{-\frac{m}{4T}V^2} V_z^2V_x^2V\sigma_\eta(V) \qquad (3.33)'$$

نكتب هذا التكامل بالإحداثيات الكروية كما في (2) $d\bar{V} = V^2\sin\theta d\theta d\varphi dV$

$$\frac{1}{4}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{4T}V^2} V^7\sigma(V)dV \int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin^3\theta d\theta \int_0^{2\pi}\cos^2\varphi d\varphi \qquad (3.33)''$$

إن التكامل الأخير يساوي π والذي قبله $\frac{4}{15} = \left[\frac{u^5}{5} - \frac{u^3}{3}\right]_1^{-1}$ حيث أخذنا $\cos\theta = u$، ونقوم في التكامل الأول بكتابة المقدار $e^{-\frac{m}{4T}V^2} = e^{-s^2}$ أي بالانتقال إلى المتغير $s = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{m}{T}}V$ ليأخذ الشكل

$$\left(2\sqrt{\frac{T}{m}}\right)^8 \int_0^{\infty} e^{-s^2}s^7\sigma_\eta\left(2s\sqrt{\frac{T}{m}}\right)ds$$

تكمن أهمية كتابته على هذا الشكل في إمكانية إخراج σ_η من تحت إشارة التكامل عندما لا تتوقف على السرعة النسبية $V \sim s$، وقيمة التكامل عندئذ تساوي (3) حسب (5) في الهامش (1) من الفصل الثالث. لهذا نعرف قيمة وسطية للمقطع الفعال الكلي على الشكل

$$\langle\sigma_\eta(T)\rangle = \frac{1}{3}\int_0^{\infty} e^{-s^2}s^7\sigma_\eta\left(2s\sqrt{\frac{T}{m}}\right)ds$$

وهكذا فإن قيمة التكامل في "(3.33) هي

$$\left(2\sqrt{\frac{T}{m}}\right)^8 3\langle\sigma_\eta\rangle \cdot \frac{4}{15} \cdot \pi = \frac{1024\pi}{5}\langle\sigma_\eta\rangle\left(\frac{T}{m}\right)^4$$

وبالتالي فإن I هو هذا المقدار مضروباً بـ $\frac{1}{4} \times \left(\frac{\pi T}{m}\right)^{3/2} \times \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^3 -\frac{3}{4}n^2$، أي

$$I = -24\frac{n^2}{5\sqrt{\pi}}\langle\sigma_\eta\rangle\left(\frac{T}{m}\right)^{5/2} \quad (3.34)$$

تعطينا مقارنة هذه القيمة لـ I مع قيمة الطرف الأيسر (3.29) للمعادلة (3.28) قيمة الثابتة A ومعها معامل اللزوجة

$$A = -\frac{5\sqrt{\pi}}{24}\frac{1}{n\langle\sigma_\eta\rangle}\left(\frac{m}{T}\right)^{3/2}\frac{\partial\langle V_z\rangle}{\partial z} \quad (3.35)$$

لنلاحظ من جهة أخرى أن عنصر التانسور P_{zx} الذي يعرف معامل اللزوجة حسب (1.10) هو $m\langle U_z U_x\rangle$ حسب (2.37) وأنه يساوي عندما نكتب f على الشكل $f^{(0)}(1+\phi)$ و $\phi = AU_zU_x$ لـ

$$mA\int f^{(0)}(\bar{U})U_z^2U_x^2 d\bar{U}$$

والتكامل هو $n\frac{T^2}{m}$ كما رأينا، أي أن

$$P_{zx} = nm\left(\frac{T}{m}\right)^2 A \equiv -\eta\frac{\partial\langle V_z\rangle}{\partial z}$$

ومنه

$$\eta = \frac{5\sqrt{\pi}}{24}\frac{(Tm)^{1/2}}{\langle\sigma_\eta\rangle} \quad (3.36)$$

ترينا هذه العلاقة أن معامل اللزوجة تابع لدرجة الحرارة وليس للضغط. نرى كذلك أن المقطع الفعال هو مقطع فعال اللزوجة σ_η المعرف في (3.32) وليس المقطع الفعال الكلي العادي $\sigma = 2\pi\int_0^\pi \sigma(V,\theta)\sin\theta d\theta$. يرفع المضروب الإضافي $\sin^2\theta$ في (3.32) من أهمية الاصطدامات التي تحدث زاوية قريبة من الزاوية القائمة مع اتجاه الجزيئات الواردة. تخفف هذه الاصطدامات قيمة الاندفاع الخطي المنتقل من الجزيء الوارد إلى الجزيء المبعثر وبالتالي من قيمة معامل اللزوجة الناتج عن هذا الانتقال.

لنلاحظ أخيراً أن المقطع الفعال التفاضلي σ في حال تصادم كرات صلبة نصف قطرها a هو a^2 والمقطع الفعال الكلي هو $\sigma_0 = 4\pi a^2$. نكتب σ_η في (3.32) بدليل σ_0

$$\sigma_\eta = 2\pi\frac{\sigma_0}{4\pi}\int_0^\pi \sin^3\theta d\theta = \frac{1}{2}\sigma_0 \cdot \frac{4}{3} = \frac{2}{3}\sigma_0$$

تأخذ η في هذه الحالة القيمة

$$\eta = \frac{5\sqrt{\pi}}{16}\frac{(Tm)^{1/2}}{\sigma_0}$$

يحسب معامل الناقلية الحرارية في نفس الشروط وتحدد العلاقة التالية النسبة بينهما

$$\frac{x}{\eta} = \frac{15}{4m}$$

وتعطي نتائج القياس للغازات وحيدة الذرات قيمة قريبة جداً من 1 لـ $\frac{4mx}{15\eta}$ مما يبين أن تقريب تصادم الكرات الصلبة مقبول تماماً.

الفصل السادس

الترجحات

1- الحركة البرونية Brownian 247
2- حساب الترجحات 256
3- ترابط الترجحات 269

الفصل السادس: الترجحات

1. الحركة البرونية Brownian

1.1- الترجح

أشرنا مراراً وتكراراً إلى أن القيم الوسطية للمقادير الترموديناميكية، ولكل تقييم يعتمد حساب الاحتمال والإحصاء، هي التي تعين بدقة كبيرة الخواص الجهرية للنظمة الترموديناميكية. بينا كذلك أن الابتعاد عن هذه القيم ضعيف الاحتمال إلى حد كبير جداً؛ ومع ذلك فإن لهذا الانزياح الضئيل، لهذا الترجح حول القيمة الوسطية، على صغره مفعولاً هاماً ومحسوساً في حالات عديدة. يحدث الترجح في البداية في منطقة صغيرة مجهرية من النظمة المدروسة ولكنها قد تتضخم لتشمل النظمة كلياً وتبعدها عن حالة التوازن الترموديناميكية وعن القيم الوسطية الأكثر احتمالاً، عن قيمة طاقة النظمة التي تتبدد بشكل خاص. تتشكل في الغاز على سبيل المثال قطرات تكثف بدون انقطاع لا تلبث أن تتبخر من جديد لتبقى النظمة في حالة غازية صافية. ولكن ما أن تصل درجة حرارة الغاز وضغطه إلى قيمة معينة حتى تبلغ منطقة قطرات التكثف حداً حرجاً ويقع عبور الطور فجاءة من الحالة الغازية إلى الحالة المائعة. يتوقف الحجم الحرج على قيمة T و P ويصغر أكثر فأكثر مع ارتفاع درجة الحرارة والضغط، مما يجعل عبور الطور أكثر احتمالاً. يخضع عبور الطور من النوع الثاني إلى ذات الآلية إذ تتشكل في منطقة صغيرة من الجسم الصلب نتيجة الترجحات مجموعة بلورية يختلف وسيط الترتيب فيها، η، عن قيمته في مناطق الجسم الصلب الأخرى وتتضخم لتشمل كافة البلورات وينتقل الجسم الصلب بشكل مفاجئ هنا أيضاً من طور ذي تناظر معين إلى طور تناظر بلوراته مختلف عن التناظر الأول.

لا يقع تضخم الترجحات إلا إذا بلغت أبعاد منطقة الترجح حداً حرجاً مكونة بذلك نواة خروج النظمة ككل عن حال التوازن وكلما كانت هذه النواة صغيرة كلما كان الخروج عن التوازن سهلاً. وعلى العكس، فبقدر ما يكون قدّ النواة كبيراً بقدر ما يندر الانتقال إلى حالة الترجح الشاملة، المبعدة عن الاستقرار. أو بعبارة أخرى بقدر ما تؤثر المناطق الأخرى على المنطقة التي وقع فيها الترجح بقدر ما يصبح هذا الترجح غير ذي مفعول. نعبر عن تأثير المناطق بترابط الاحتمالات فيما بينها في الزمان والمكان – وهي مفاهيم سنحددها في الفقرات القادمة – وهي ترابطات تقف عائقاً عندما تكون كبيرة أمام وصول منطقة الترجح إلى الحد الحرج المؤدي إلى انتشار الترجح إلى كل النظمة. تعبر الترابطات عن درجة تعقد النظمة –

الترموديناميكية التي تعنينا – المدروسة إحصائياً : بقدر ما تتعقد النظمة بقدر ما يصبح وقوع الترجحات الشاملة ضعيفاً.

سنبدأ قبل الدخول في الدراسة الترموديناميكية للترجحات بدراسة مفعول هام هو الحركة البرونية كنموذج لها.

2.1– معادلة لانجفان Langevin

إن الحركة البرونية هي حركة جسم صغير جهري منغمس في سائل درجة حرارته T وغير خاضع لأي قوة؛ بمعنى أننا ندرس حركته بمعزل عن حقل الثقالة، في اتجاه Ox مثلاً في حقل جاذبية اتجاهه Oz. إن سرعته الوسطية $\langle v_x \rangle = 0$ ولكن $\langle v_x^2 \rangle = \frac{T}{m}$ وهي مهملة عندما تكون الكتلة m كبيرة ولكنها هامة عندما تكون m صغيرة ويمكن ملاحظة ترجح السرعة تحت المجهر، عندما لا يكون الجسم مرئياً بالعين المجردة. كان برون وهو عالم نبات أول من لاحظ هذه الحركة العشوائية في القرن التاسع عشر ولذا سميت باسمه ولكنها لم تفسر إلا في مطلع القرن العشرين من قبل آنشتاين. يمكن اعتبار الحركة البرونية نموذجاً لحالات عديدة تشابهها، كحركة مرآة الغالفانومتر العشوائية المعلقة بخيط فتل أو ترجح التيار الكهربائي في مقاومة كهربائية، كما تشكل الترجحات المشابهة تشويشاً يحد من دقة القياسات الفيزيائية الحساسة.

سنعالج تسهيلاً مسألة الحركة البرونية ببعد واحد. نرمز لوضع مركز كتلة الجسم بـ $x(t)$ ولسرعته بـ $\dot{x}(t)$ وسننظر إلى السائل المحيط به كمحم وإلى مفعول جزيئاته على الجسم كقوة فعالة تابعة للزمن، $F(t)$. يمكن أن نضيف إلى هذه القوة تفاعل الجسم مع مؤثرات خارجية، حقل كهرطيسي أو حقل الثقالة إذا درسنا الحركة في اتجاه Oz مثلاً. نرمز لمجموع القوى الخارجية، إن وجدت بـ $\mathcal{F}(t)$ ونكتب معادلة الحركة على الشكل

$$m\ddot{x} = \mathcal{F}(t) + F(t) \qquad (1.1)$$

إن القوة $F(t)$، حصيلة تفاعلات جزيئات السائل مع الجسم، دالة تتوقف على أوضاع هذه الجزيئات بالنسبة للجسم وتتغير بشكل عشوائي تغيراً سريعاً مع الزمن. ويجب معالجتها إحصائياً. يمكننا أن ننظر إلى $\dot{x} = v$ كمجموع سرعتين، إحداهما تتغير ببطء هي السرعة الوسطية والأخرى تتغير بسرعة كبيرة ونكتب

$$v = \langle v \rangle + v' \qquad (1.2)$$

تقابل تغيرات $\langle v \rangle$ البطيئة، أي التسارع $\langle \dot{v} \rangle$، إلى حد كبير القوة الخارجية.

تقتضي المعالجة الإحصائية لـ F النظر إلى مجموعة إحصائية من النظمات الترموديناميكية وأخذ القيمة الوسطية $\langle F \rangle$ وهو مقدار يتغير ببطء ونضيف إليه مقداراً آخر F' ناتجاً عن اصطدام جزيئات السائل مع الجسم m يتغير بسرعة كبيرة وبقفزات (تجعل تكامله من أجل فترة زمنية منتهية مساوياً للصفر) ونكتب F كما كتبنا v على الشكل

$$F = \langle F \rangle + F' \qquad (1.3)$$

إن مفعول F هو القضاء على الترجح، أي إعادة $\langle v \rangle$ إلى قيمتها الوسطية الإحصائية $\langle v \rangle = 0$. إن $\langle F \rangle$ المتغير ببطء هو الذي يقوم بهذا الدور، فهو إذاً تابع لـ $\langle v \rangle$: $\langle F \rangle = \langle F \rangle(\langle v \rangle)$ و $\langle F \rangle(0) = 0$ ننشره في جوار $\langle v \rangle = 0$ ونتوقف عند الحد الأول من النشر على الشكل

$$\langle F \rangle = -\alpha \langle v \rangle \qquad (1.4)$$

يطلق على الثابتة الموجبة α اسم ثابتة الاحتكاك. وهكذا فإن تغيرات $\langle v \rangle$ البطيئة تقابل $\mathcal{F} + \langle F \rangle$ ونكتب (1.1) آخذين ما سبق بعين الاعتبار على الشكل

$$m\frac{dv}{dt} = \mathcal{F} - \alpha v + F'(t) \qquad (1.5)$$

حيث أهملنا في الطرف الثاني $\alpha v'$ وكتبنا $\alpha \langle v \rangle = \alpha v$ نظراً لصغر ترجحات $\alpha v'$ أمام ترجحات F'.

تعرف هذه المعادلة باسم معادلة لانجفان.

تعني هذه المعادلة، أول ما تعنيه، أن جزءاً من طاقة الجسم تتبدد بالاحتكاك وأن السيرورة سيرورة لاعكوسة. قد يبدو الأمر غريباً إذا اعتبرنا الجسم كنظمة صغيرة A في تماس مع محم كبير جداً بالنسبة لها، A' في حالة التوازن، تتغير طاقته تغيراً طفيفاً حول قيمتها الوسطية والسيرورة عكوسة تماماً. ولكننا في واقع الأمر أمام مفعول ترجح لاعكوس كما سنبين ذلك، ونكتفي الآن بالنظر إلى معادلة ناقل كهربائي ذي تحريض ذاتي L شدة التيار فيه، الناتجة عن تطبيق كمون $U(t)$ هي I. تتفاعل إلكترونات التيار مع ذرات الناقل ونعبر عن هذا التفاعل بكمون $V(t)$ فعال على غرار $F(t)$ في معادلة لانجفان نقسمه إلى $\langle V \rangle$ و V' المتغير بسرعة ونكتب المقابل لمعادلة لانجفان على الشكل

$$L\frac{dI}{dt} = U - RI + V'(t)$$

حيث المقاومة الكهربائية R ثابتة تعبر عن تبدد طاقة التيار على شكل حرارة.

3.1- حساب وسطي مربع الانتقال

لنفرض في البداية أن القوى الخارجية معدومة $\mathcal{F} = 0$. لنضرب طرفي المعادلة (1.5) بـ x ولنلاحظ أن

$$x \cdot \dot{x} = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}x^2$$

وأن

$$x \cdot \ddot{x} = \frac{d}{dt}(x \cdot \dot{x}) - (\dot{x} \cdot \dot{x}) = \frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}x^2 - v^2$$

فتأخذ المعادلة (1.5) الشكل

$$\left(\frac{1}{2}m\frac{d^2}{dt^2} + \frac{1}{2}\alpha\frac{d}{dt}\right)x^2 - mv^2 = x\,F'(t) \qquad (1.6)$$

لنحسب القيمة الوسطية لطرفي المعادلة خلال فترة زمنية t طويلة بالنسبة لتغيرات إشارة الجداء xF'.

يصبح الطرف الثاني

$$\frac{1}{t}\int_0^t xF'(t)\,dt = 0$$

ويصبح الطرف الأول بالمكاملة

$$\frac{1}{2}\frac{m}{t}\frac{d}{dt}\langle x^2\rangle + \frac{1}{2}\frac{\alpha}{t}\langle x^2\rangle - \frac{1}{t}\int_0^t mv^2\,dt = 0 \qquad (1.7)$$

إن الحد الأخير في هذه المعادلة هو ضعف الطاقة الحركية الوسطية (ببعد واحد) ويساوي T، درجة حرارة النظمة. المعادلة (1.7) معادلة تفاضلية من الدرجة الأولى بالمتغير $\langle x^2\rangle$ مع طرف ثان. الحل بدون طرف ثان هو

$$\langle x^2\rangle_1 = A\,e^{-\frac{\alpha}{m}t}$$

والحل الخاص بطرف ثان، وهو ما نتحقق منه بسهولة :

$$\langle x^2\rangle_2 = \frac{2T}{\alpha}\left(t - \frac{m}{\alpha}\right)$$

والحل العام هو مجموع هذين الحلين ونحصل منه على قيمة الثابتة A بأخذ $\langle x^2\rangle = 0$ من أجل $t = 0$:

$A = -\frac{2Tm}{\alpha^2}$؛ نضع

$$\gamma = \frac{\alpha}{m} \qquad (1.8)$$

ونكتب الحل العام على الشكل

$$\langle x^2\rangle = \frac{2T}{\alpha}\left(t - \gamma^{-1} - \gamma^{-1}e^{-\gamma t}\right)$$

$$\langle x^2\rangle = \frac{2T}{\alpha}\left[t - \gamma^{-1}\left(1 - e^{-\gamma t}\right)\right] \qquad (1.9)$$

لدينا حالتان حديتان، الأولى $t << \gamma^{-1}$، نتوقف في نشر $e^{-\gamma t}$ عند الدرجة الثانية $\frac{1}{2}\gamma^2 t^2$ وتأخذ $\langle x^2\rangle$ الشكل

$$\langle x^2\rangle = \frac{T\gamma}{\alpha}t^2 = \frac{T}{m}t^2 \qquad (1.9)_1$$

والثانية $t >> \gamma^{-1}$، $e^{-\gamma t} \to 1$ و

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2T}{\alpha} t \qquad (1.9)_2$$

لنفرض الآن أن الجسم كرة نصف قطرها a تتحرك في سائل لزوجته η، يبرهن في ديناميك السوائل[1] أن (قانون ستوكس)

$$\alpha = 6\pi\eta a \qquad (1.10)$$

ونحصل بالتبديل في $(1.9)_2$ على علاقة آنشتاين

$$\langle x^2 \rangle = \frac{T}{3\pi\eta a} t \qquad (1.11)$$

تصح هذه العلاقة على سبيل المثال من أجل جسم نصف قطره $a = 10^{-4}$ سم (حدود الرؤية الجهرية) كثافته ρ غرام في السنتمتر المكعب، كتلته $m = \frac{4\pi}{3} a^3$ ومن أجل سائل معامل لزوجته $\eta = 10^{-2} \frac{\text{غرام}}{\text{سم} \times \text{ثانية}}$. إن : ثانيــة $\gamma^{-1} = \frac{m}{\alpha} \simeq \frac{2}{9} \cdot 10^{-6}$ وهو زمن صغير جداً أمام مدة التجربة t.

إن تناسب وسطي مربع الانتقال مع الزمن t يبين أن حركة الجسم هي حركة انتشار عشوائية وأن معامل الانتشار ((5.(1.21)')) هو

$$D = \frac{T}{\alpha} \qquad (1.12)$$

ملاحظات :

1- استطاع بيران Perrin قياس $\langle x^2 \rangle$ تجريبياً واستنتج من العلاقة (1.11) عندما تقاس درجة الحرارة بالدرجات قيمة ثابتة بولتزمان ومنها، بمعرفة $N_a k = R$، عدد آفوغادرو.

2- لنعد إلى معادلة لانجفان في حالة وجود قوى خارجية : لتكن لدينا شحنة كهربائية e في حقل كهربائي متجانس ε، $\mathcal{F} = e\varepsilon$. نلاحظ عندما نأخذ القيمة الوسطية لطرفي (1.5) أن

$$e\varepsilon - \alpha \langle v \rangle = 0$$

نظراً لأن $\langle F' \rangle = 0$ و $\langle \dot{v} \rangle = 0$ في حالة التيار المستمر. يطلق على النسبة

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{\varepsilon} = \frac{e}{\alpha} \qquad (1.13)$$

اسم الحركية Mobility؛ نحصل من (1.12) على العلاقة التالية بين الحركية ومعامل الانتشار D المعروفة باسم علاقة آنشتاين أيضاً :

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{T} \qquad (1.14)$$

[1] انظر على سبيل المثال المجلد الثاني الفقرة 35 من سلسلة كتب سومرفلد.

4.1- التبدد Dissipation

سنأخذ، لدراسة الصلة بين تبدد طاقة الجسم وقوة الترجح F، مجالاً زمنياً τ صغيراً من وجهة النظر الجهرية ولكنه كبير جداً أمام τ^*، الزمن الفاصل بين نهايتين عظمتين لقوى الترجح F

$$\tau >> \tau^*$$

وسنبقي على فرضيتنا أن القوى الخارجية $\mathcal{F}(t)$ تتغير ببطء، بحيث يمكن كتابة تكاملها في الفترة الزمنية $(t, t+\tau)$ على الشكل

$$\int_t^{t+\tau} \mathcal{F}(t')d\tau' \simeq \tau\mathcal{F}(t)$$

لنكامل (1.1) بين هاتين اللحظتين ولنأخذ القيمة الوسطية للمقدار المكامل

$$m\langle v(t+\tau) - v(t)\rangle = \tau\mathcal{F}(t) + \int_t^{t+\tau}\langle F(t')\rangle dt' \qquad (1.15)$$

ترينا خطية القيمة الوسطية وخطية التكامل أن $\langle\int F(t)dt\rangle = \int\langle F(t)\rangle dt$؛ وعلينا أن نقدر القيمة الوسطية لـ F في لحظة معينة. إن هذه القيمة ثابتة، يمكن أخذها مساوية للصفر عندما يكون الجسم A والمحم A' في حال التوازن، عندما تكون السرعة الوسطية لـ A، $\langle v\rangle$ معدومة : $\langle F\rangle_0 = 0$ ولكن وجود سرعة وسطية مختلفة عن الصفر تحاول إعادة A إلى حال التوازن الترموديناميكي مع A' يجعل هذا التقدير غير مقبول. لذا نحسب $\langle F\rangle$ كما يلي:

لتكن S_0 أنتروبية النظمة A^* المؤلفة من A و A' في لحظة توازن t، ذات الطاقة الثابتة $E + E' = E^*$؛ ولتكن عدد الحالات المتاحة لـ A و A' هي $\Gamma_t(E)$ و $\Gamma'(E')$ و

$$e^{S_0} = \Gamma_t\Gamma' = \text{ثابت} = C$$

واحتمال وجود الجسم A في إحدى حالاته المتاحة المعينة بالدليل r

$$P_r(t) = \frac{1}{\Gamma_t} \sim \Gamma'(E')$$

لنفرض أن طاقة النظمة A' في اللحظة $t+\tau'$ هي $E' + \Delta E'$، اختلف عدد الحالات المتاحة للنظمتين المتفاعلتين ولكن الأنتروبية S_0 بقيت على حالها ولدينا

$$e^{S_0} = \Gamma_{t+\tau'}\Gamma'(E' + \Delta E')$$

نستخلص من هذه العلاقات الثلاث أن نسبة احتمال حالة ما، ولتكن P_r، في اللحظتين t و $t+\tau'$ هي

$$\frac{P_r(t+\tau')}{P_r(t)} = \frac{\Gamma'(E'+\Delta E')}{\Gamma'(E')} \qquad (1.16)$$

نكتب الطرف الثاني في هذه المعادلة، عندما نتوقف في النشر عند الحد الأول، على الشكل

$$\frac{\Gamma'(E'+\Delta E')}{\Gamma'(E')} = \frac{\Gamma'(E') + \frac{d\Gamma'}{dE'}\Delta E'}{\Gamma'(E')} = 1 + \frac{1}{\Gamma'}\frac{d\Gamma'}{dE'}\Delta E'$$

$$= 1 + \frac{d\mathrm{Ln}\Gamma'(E')}{dE'}\Delta E' = 1 + \beta\Delta E' \qquad (1.17)$$

(أي أنه $e^{\beta\Delta E'}$ حيث $\beta = \frac{1}{T}$).

نبدل في (1.16) :

$$P_r(t+\tau') = P_r(t)(1+\beta\Delta E')$$

تتيح لنا قيمة تغير الاحتمال هذه حساب تغيير القيمة الوسطية لـ F بين اللحظتين t و $t+\tau'$

$$\langle F\rangle = \sum_r P_r(t+\tau')F_r = \sum_r P_r(t)(1+\beta\Delta E')F_r$$

$$= \langle F\rangle_0 + \beta\langle\Delta E'F\rangle_0$$

حيث رمزنا للقيمة الوسطية بـ $\langle F\rangle_0$ في اللحظة t وبـ F_r لقيمتها في الحالة r.

إن القيمة الوسطية لـ $\langle F\rangle$ مختلفة عن الصفر وعن $\langle F\rangle_0$ التي يمكن أن نأخذها مساوية للصفر :

$$\langle F\rangle = \beta\langle\Delta E'F\rangle_0 \qquad (1.18)$$

إن عمل القوى F على A هو $-\Delta E'$ التي نكتبها إذاً

$$\Delta E' = -\int_t^{t+\tau'} v(t')F(t')dt' \simeq -v(t)\int_t^{t+\tau'} F(t')dt'$$

نضع هذه القيمة في (1.18) لنجد أن

$$\langle F(t+\tau')\rangle = -\beta\left\langle F(t+\tau')v(t)\int_t^{t+\tau'} F(t')dt'\right\rangle_0 \qquad (1.19)$$

إن تغيرات $v(t)$ بطيئة جداً أمام تغيرات F، لذا نفرض $v(t)$ مساوية لقيمتها الوسطية $\langle v(t)\rangle$ ونكتب (1.19) على الشكل

$$\langle F(t+\tau')\rangle = -\beta\langle v(t)\rangle\left\langle\int_t^{t+\tau'} F(t+\tau')F(t')dt'\right\rangle_0$$

نضع في هذه العلاقة لتسهيل استعمالها في (1.15) $t+\tau' = t'$ ونأخذ التكامل بدليل متغير جديد t''

$$\langle F(t')\rangle = -\beta\langle v(t)\rangle\int_t^{t'} F(t')F(t'')dt''$$

نكتب العلاقة (1.15) بأخذ تكامل هذه العلاقة بين $t' = t$ و $t' = t+\tau$، وباستبدال بـ t'' متغيراً جديداً $s = t'' - t'$ بين القيمتين $s = t - t'$ و $s = 0$ و $ds = dt''$

$$m\langle v(t+\tau) - v(t)\rangle = \mathcal{F}(t)\tau - \beta\langle v(t)\rangle\int_t^{t+\tau} dt'\int_{t-t'}^{0} ds\langle F(t')F(t'+s)\rangle_0 \qquad (1.20)$$

يبين هذا الحد الأخير المتغير ببطء (تغير قيم وسطية) أنه المسؤول عن التبدد في حال انعدام القوة الخارجية $\mathcal{F}$، أي عن تناهي سرعة الجسم A الوسطية إلى الصفر بمرور الزمن والعودة إلى حال التوازن. ينعدم الحد الأخير وينعدم التبدد معه وتستحيل العودة إلى حال التوازن إذا انعدم المقدار تحت إشارة التكامل $\langle F(t')F(t'+s)\rangle_0$، أي إذا انعدمت الصلة بين قيم F في لحظة معينة t' هنا ولحظة تليها $t'+s$، ونقول إذا انعدم الترابط Correlation بين هذين المقدارين المعرف بالقيمة الوسطية أعلاه.

$$= 1 + \frac{d\ln\Gamma'(E')}{dE'}\Delta E' = 1 + \beta\Delta E' \quad (1.17)$$

(أي أنه $e^{\beta\Delta E'}$ حيث $\beta = \frac{1}{T}$).

نبدل في (1.16) :

$$P_r(t+\tau') = P_r(t)(1+\beta\Delta E')$$

تتيح لنا قيمة تغير الاحتمال هذه حساب تغيير القيمة الوسطية لـ F بين اللحظتين t و $t+\tau'$

$$\langle F\rangle = \sum_r P_r(t+\tau')F_r = \sum_r P_r(t)(1+\beta\Delta E')F_r$$

$$= \langle F\rangle_0 + \beta\langle \Delta E' F\rangle_0$$

حيث رمزنا للقيمة الوسطية بـ $\langle F\rangle_0$ في اللحظة t وبـ F_r لقيمتها في الحالة r.

إن القيمة الوسطية لـ $\langle F\rangle$ مختلفة عن الصفر وعن $\langle F\rangle_0$ التي يمكن أن نأخذها مساوية للصفر :

$$\langle F\rangle = \beta\langle \Delta E' F\rangle_0 \quad (1.18)$$

إن عمل القوى F على A هو $-\Delta E'$ التي نكتبها إذاً

$$\Delta E' = -\int_t^{t+\tau'} v(t')F(t')dt' \simeq -v(t)\int_t^{t+\tau'} F(t')dt'$$

نضع هذه القيمة في (1.18) لنجد أن

$$\langle F(t+\tau')\rangle = -\beta\left\langle F(t+\tau')v(t)\int_t^{t+\tau'} F(t')dt'\right\rangle_0 \quad (1.19)$$

إن تغيرات $v(t)$ بطيئة جداً أمام تغيرات F، لذا نفرض $v(t)$ مساوية لقيمتها الوسطية $\langle v(t)\rangle$ ونكتب (1.19) على الشكل

$$\langle F(t+\tau')\rangle = -\beta\langle v(t)\rangle\left\langle\int_t^{t+\tau'} F(t+\tau')F(t')dt'\right\rangle_0$$

نضع في هذه العلاقة لتسهيل استعمالها في (1.15) $t+\tau' = t'$ ونأخذ التكامل بدليل متغير جديد t''

$$\langle F(t')\rangle = -\beta\langle v(t)\rangle\int_t^{t'} F(t')F(t'')dt''$$

نكتب العلاقة (1.15) بأخذ تكامل هذه العلاقة بين $t'=t$ و $t'=t+\tau$، وباستبدال بـ t'' متغيراً جديداً $s = t''-t'$ بين القيمتين $s = t-t'$ و $s = 0$ و $ds = dt''$

$$m\langle v(t+\tau) - v(t)\rangle = \mathcal{F}(t)\tau - \beta\langle v(t)\rangle\int_t^{t+\tau} dt'\int_{t-t'}^{0} ds\langle F(t')F(t'+s)\rangle_0 \quad (1.20)$$

يبين هذا الحد الأخير المتغير ببطء (تغير قيم وسطية) أنه المسؤول عن التبدد في حال انعدام القوة الخارجية $\mathcal{F}$، أي عن تناهي سرعة الجسم A الوسطية إلى الصفر بمرور الزمن والعودة إلى حال التوازن. ينعدم الحد الأخير وينعدم التبدد معه وتستحيل العودة إلى حال التوازن إذا انعدم المقدار تحت إشارة التكامل $\langle F(t')F(t'+s)\rangle_0$، أي إذا انعدمت الصلة بين قيم F في لحظة معينة t' هنا ولحظة تليها $t'+s$، ونقول إذا انعدم الترابط Correlation بين هذين المقدارين المعرف بالقيمة الوسطية أعلاه.

5.1- دالات الترابط وثابتة الاحتكاك

تعريف 1 :

نطلق على القيمة الوسطية لجداء دالة عشوائية $F(t)$ في لحظتين متتاليتين t و $t+s$ اسم دالة ترابط هذه الدالة، نرمز لها بـ $\varphi(s)$

$$\varphi(s) = \langle F(t)F(t+s)\rangle_0 \qquad (1.21)$$

القيمة الوسطية مأخوذة في حالة التوازن، عندما لا تتوقف القيم الوسطية على الزمن، فهي إذاً مستقلة عن t ولا تتبع إلا الفرق s بين t لا على التعيين وزمناً يليه بـ s.

قضية 1 :

تتمتع φ بالخواص التالية

1- $0 < \varphi(0) = \langle F(t)F(t)\rangle = \langle F(t)^2\rangle$

وتساوي للانحراف التربيعي الوسطي (التباين) عندما يكون $\langle F\rangle = 0$.

2- لا معنى للترابط عندما يصبح s كبيراً جداً وأياً كانت t فإن

$$\varphi(s) \underset{s\to\infty}{\rightarrow} \langle F(t)\rangle\langle F(t+s)\rangle$$

3- $|\varphi(s)| < \varphi(0)$

نرى بسهولة بنشر

$$0 \le \langle [F(t) \pm F(t+s)]^2\rangle$$

أنها تأخذ الشكل

$$0 \le 2\varphi(0) \pm 2\varphi(s)$$

أو

$$\varphi(0) \ge \varphi(s) \ge -\varphi(0)$$

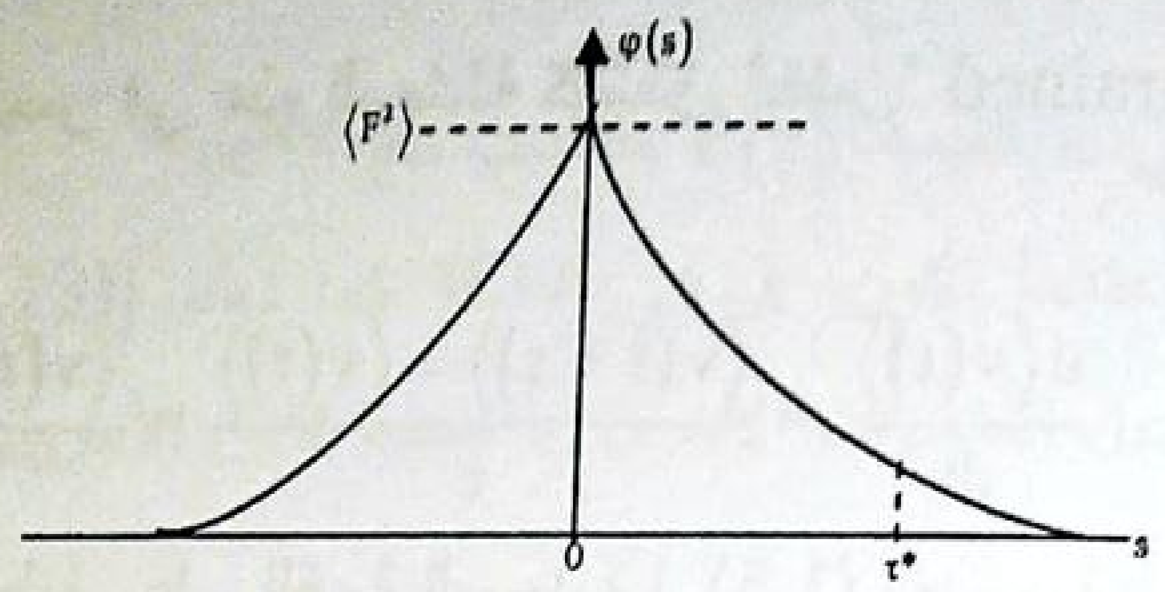
ومنه الخاصة 3-

4- $\varphi(s) = \varphi(-s)$

تنتج هذه العلاقة عن استقلال الترابط عن t وتوقفه على s وحدها

$$\varphi(s) = \langle F(t)F(t+s)\rangle = \langle F(t-s)F(t)\rangle = \langle F(t)F(t-s)\rangle = \varphi(-s)$$

يوضح، الشكل.1، خواص دالة الترابط



الشكل.1

قضية 2 :

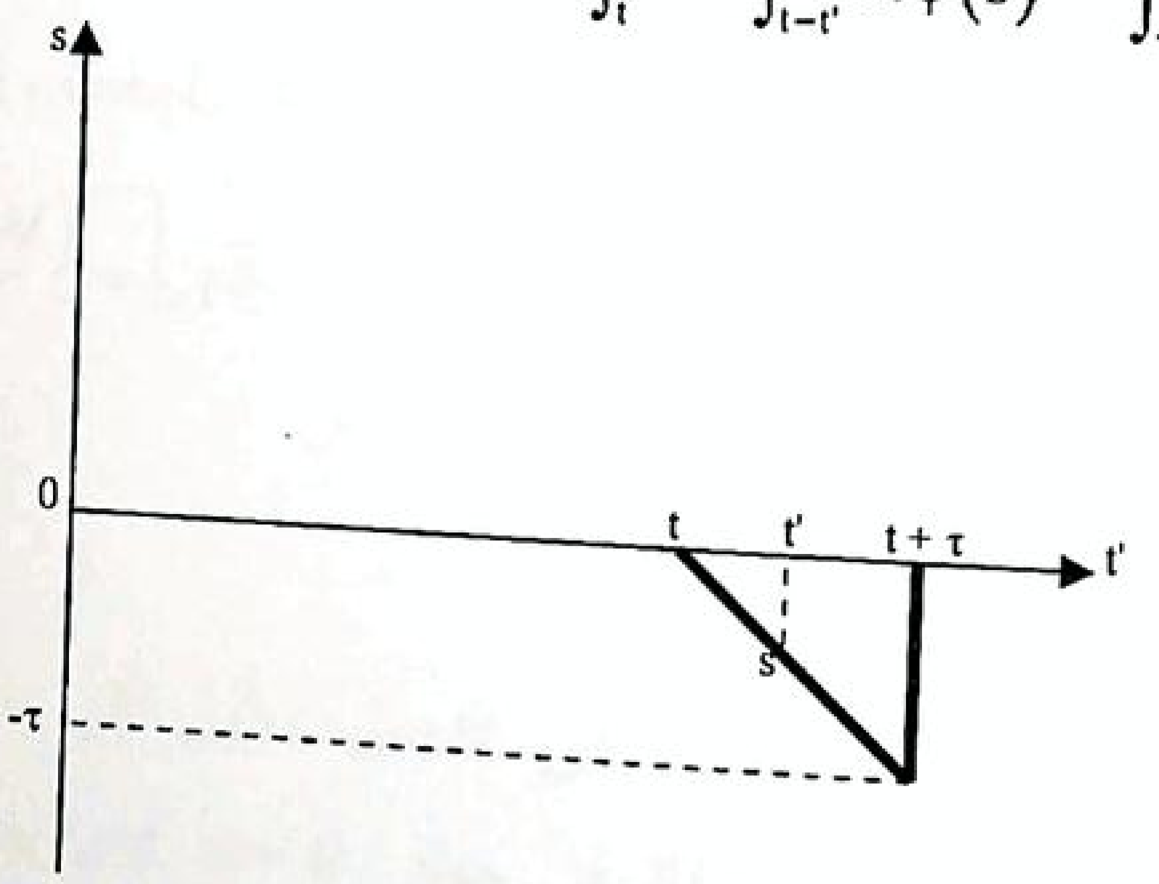
يعين ترابط F قيمة معامل الاحتكاك بالعلاقة التالية

$$\alpha = \frac{1}{2T}\int_{-\infty}^{+\infty}\langle F(0)F(s)\rangle_0 \, ds \qquad (1.22)$$

لنحسب التكامل الثنائي في (1.20) حيث منطقة التكامل في المستوى (t', s) هي المثلث القائم متساوي الساقين، الشكل.2، طول ضلعاه τ ويعين وتره النقاط $s = t - t'$ التي تتراوح قيمتها بين الصفر و $-\tau$.

نكتبه إذاً

$$\int_t^{t+\tau} dt' \int_{t-t'}^{0} ds\varphi(s) = \int_{-\tau}^{0} ds \int_{t-s}^{t+\tau} dt'\varphi(s)$$



الشكل.2

وهكذا فالتكامل على t' هو $(\tau + s)\varphi(s) \simeq \tau\varphi(s)$

لأن الشكل العام لـ $\varphi(s)$ الذي يتناهى إلى الصفر بسرعة يجعلنا نهمل s أمام τ. يسمح لنا هذا التناهي إضافة إلى تناظر $\varphi(s)$ أن نكتب التكامل

$$\tau\int_{-\tau}^{0}\varphi(s)ds = \frac{\tau}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(s)ds$$

لتصبح (1.20)

$$m\langle v(t+\tau) - v(t)\rangle = \mathcal{F}(t)\tau - \beta\langle v(t)\rangle\frac{\tau}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(s)ds \qquad (1.23)$$

من أجل فترة زمنية τ.

يمكن النظر إلى الطرف الأيسر في هذه المعادلة كمشتق "خشن" Coarse grained لـ $m\langle v(t)\rangle$ المتغير ببطء

$$\frac{d\langle v(t)\rangle}{dt} = \frac{\langle v(t+\tau)\rangle - \langle v(t)\rangle}{\tau} = \frac{\langle v(t+\tau) - v(t)\rangle}{\tau}$$

وهو ما يجعل هذا الطرف ينطبق على القيمة الوسطية لـ (1.5) مضروبة بـ τ (لا ننسى أن $\langle F'\rangle = 0$)

$$\tau \cdot m\frac{d\langle v(t)\rangle}{dt} = \tau\mathcal{F} - \tau\alpha\langle v\rangle \qquad (1.5)'$$

ومنه بمقارنة الحدين الأخيرين في الطرف الثاني لـ (1.23) و'(1.5)

$$\alpha = \frac{1}{2T}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(s)\,ds$$

وهو المطلوب.

لنلاحظ أن تكامل '(1.5) يبين التناقص الأسي لـ $\langle v(t)\rangle$:

$$\langle v(t)\rangle = \langle v(0)\rangle e^{-\gamma t} \quad , \quad \gamma = \frac{\alpha}{m} \qquad (1.24)$$

يجب لكي يكون هذا التناقص بطيئاً أن يكون $\gamma t << 1$ ؛ $\tau^* << \tau >> \gamma^{-1}$.

أشرنا إلى التماثل بين معادلة لانجفان (1.5) ومعادلة الناقل الكهربائي ذي التحريض الذاتي، حيث $V(t)$ كمون فعال على غرار $F(t)$. نحصل على قيمة المقاومة الكهربائية بعلاقة مماثلة لـ (1.22)

$$R = \frac{1}{2T}\int_{-\infty}^{+\infty}\langle V(0)V(s)\rangle_0\,ds \qquad (1.25)$$

2. حساب الترجحات

1.2- التوزع الغاوصي

سننظر في كل ما يلي إلى متغيرات عشوائية، نرمز لها بـ x، نفرض أن قيمتها الوسطية معدومة : $\langle x\rangle = 0$ ينطبق الانحراف التربيعي الوسطي في هذه الحالة مع $\langle x^2\rangle$ ويسمى مربع ترجح x.

يكفي في الحالة العامة التي لا تنعدم فيها $\langle x\rangle$ اعتبار ترجح $X = x - \langle x\rangle$. لتكن S أنتروبية نظمة ترموديناميكية و x أحد متغيراتها، طاقة جزء من أجزائها على سبيل المثال، ولتكن $P(x)dx$ كثافة احتمال المتغير x. إن S تابعة لـ x، ولذا نكتب كتعريف

تعريف 2 :

إن احتمال أخذ المتغير العشوائي x القيمة $P(x)$ متناسب مع $e^{S(x)}$.

إن هذا التناسب مبرهن عليه عندما تكون x هي الطاقة كما نعلم ((4.13).1) إلا أنه من الممكن الوصول إلى ذات النتيجة من أجل المتغيرات الأخرى x عندما تكون الأنتروبية دالة تابعة لـ x وكتابة[2]

$$P(x) = Ce^{S(x)} \tag{2.1}$$

و $S(x)$ أعظمية عندما يكون المتغير x مساوياً لقيمته الوسطية $0 = \langle x \rangle = x$. إن $\left.\frac{\partial S}{\partial x}\right|_{x=0} = 0$ و $\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} < 0$. نتوقف في نشر $S(x)$ في جوار $x = 0$ عندما تكون الترجحات صغيرة جداً عند الحد الثاني ونكتب

$$S(x) = S(0) - \frac{\alpha}{2}x^2 \quad ; \quad \alpha = -\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} > 0$$

ويأخذ توزع الاحتمال (2.1) عندئذ الشكل

$$P(x)dx = Ae^{-\frac{\alpha x^2}{2}}dx \tag{2.1'}$$

حيث A ثابتة تنظيم طالما حسبناها : $A = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{1/2}$

$$P(x)dx = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}dx \tag{2.2}$$

وتوزع الاحتمال توزع غاوصي نظامي ((1.23).1) يبلغ قيمته العظمى من أجل $x = 0$ (عندما تأخذ x قيمتها الوسطية) ومربع الترجح (الانحراف التربيعي الوسطي) هو

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\alpha} \tag{2.3}$$

نريد تعميم هذه النتائج التي نعرفها منذ §1.5 في الفصل الأول إلى حالة عدة متغيرات عشوائية $x = (x^1, ..., x^n)$ ونشر $S(x) = S(x^1, ..., x^n)$ في جوار $x = 0$ (أي جوار القيم الوسطية المعدومة لهذه المتغيرات). لدينا

$$S(x_1, ..., x_n) = S(0) - \sum_{i,k=1}^{n} \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial x^i \partial x^k} x^i x^k \tag{2.4}$$

نكتب كما في حالة المتغير الواحد

$$-\frac{\partial^2 S}{\partial x^i \partial x^k} = \alpha_{ik} > 0$$

---

[2] كان آنشتاين أول من استعمل هذه الصيغة في دراسة الترجحات عام 1907.

و

$$S = S_0 - \frac{1}{2}\alpha_{ik}x^i x^k \qquad (2.4)'$$

حيث ضمرنا في هذه العلاقة الجمع على كل قيم i و k بين 1 و n.

وبالعودة إلى (2.1) نكتب

$$P(x)dx = P(x^1 \dots x^n)dx^1 \dots dx^n = Ae^{-\frac{1}{2}\alpha_{ik}x^i x^k}dx^1 \dots dx^n \qquad (2.1)''$$

يجب الآن تحديد ثابتة التنظيم A، بأخذ n تكاملاً بين ∞- و∞+، بأن نحول هذه التكاملات إلى تكاملات غاوصية، أي أن نكتب الصيغة التربيعية $\alpha_{ik}x^i x^k$ على شكل قانوني تختفي فيه العناصر (المستطيلة) $x^i x^k$ ولا يبقى إلا العناصر x'^{i2}.

لنذكر بالطريقة : نكتب مصفوفة الانتقال B : $x = Bx'$ على الشكل

$$x^i = B^i_j x'^j$$

ونريد أن يتحقق من أجل j و ℓ معينتين

$$\alpha_{ik}x^i x^k \equiv \alpha_{ik}B^i_j x'^j B^k_\ell x'^\ell = x'^j x'^\ell \delta_{j\ell}$$

أي أن يتحقق

$$\alpha_{ik}B^i_j B^k_\ell = \delta_{j\ell}$$

(الجمع طبعاً على كل i و k) ولكن الطرف الأيسر ليس سوى عنصر المصفوفة $\tilde{B}^i_j \alpha_{ik} B^k_\ell$ حيث $\tilde{B}$ منقول المصفوفة B؛ وهكذا فالجداء $\tilde{B}\alpha B = I$ حيث α مصفوفة العناصر α_{ik} والمعين

$$B^2\alpha = 1$$

ومعين B، $|B|$، هو

$$|B| = \frac{1}{|\alpha|^{1/2}} \qquad (2.5)$$

ومن جهة أخرى فإن جاكوبي الانتقال من المتغيرات $x^1, \dots, x^n$ إلى $(x'^1, \dots, x'^n)$ هو $|B| = \frac{\partial(x^1, \dots, x^n)}{\partial(x'^1, \dots, x'^n)}$، أي أن ثابتة التنظيم بالنسبة للصيغة القانونية التي حولت التكامل على n متغيراً إلى جداء n تكامل غاوصي هي

$$1 = A|B|\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(x'^1)^2}{2}} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(x'^n)^2}{2}} dx'^1 \dots dx'^n$$

$$1 = A|B|(2\pi)^{n/2}$$

ومنه بأخذ (2.5) بعين الاعتبار

$$A = |\alpha|^{1/2}(2\pi)^{-n/2} \qquad (2.6)$$

وهي إذاً الثابتة التي نضعها في الصيغة "(2.1) ونكتب

$$P(x)dx = Ae^{S}dx = |\alpha|^{1/2}(2\pi)^{-n/2} e^{-\frac{1}{2}\alpha_{ik}x^{i}x^{k}} dx^{1}\dots dx^{n} \quad (2.7)$$

لا يتغر شيء في حساب الاحتمال عندما لا تكون القيم الوسطية للمتغيرات مساوية للصفر، لتكن x_0^i هذه القيم، نكتب الاحتمال عندئذ على الشكل

$$P(x)dx = |\alpha|^{1/2}(2\pi)^{-n/2} e^{-\frac{1}{2}\alpha_{ik}(x_i - x_0^i)(x^k - x_0^k)} dx^{1}\dots dx^{n} \quad (2.7)'$$

<u>تعريف 3</u> :

نطلق اسم ترابط المتغيرين العشوائيين x_k ، x_i على حاصل قسمة القيمة الوسطية للجداء على جذر جداء مربع الترجحين[3] ونكتبه على الشكل

$$\frac{\langle x_i x_k\rangle}{\left(\langle x_i^2\rangle\langle x_k^2\rangle\right)^{1/2}}$$

<u>قضية 3</u> :

إن

$$\langle x_i x_k\rangle = \alpha_{ik}^{-1} \quad (2.8)$$

لنكتب انطلاقاً من '(2.7) القيمة الوسطية لمتغير ما، x_i مثلاً :

$$\langle x_i\rangle = A\int x_i e^{-\frac{1}{2}\alpha_{ik}(x_i - x_{i_0})(x_k - x_{k_0})} dx_1\dots dx_n = x_{i_0}$$

ولنشتق هذه العلاقة بالنسبة للمتغير x_{ℓ_0} فنحصل على

$$\delta_{i\ell} = A\int x_i\alpha_{\ell k}(x_k - x_{k_0}) e^{-\frac{1}{2}\alpha_{ik}(x_i - x_{i_0})(x_k - x_{k_0})} dx_1\dots dx_n$$

(لا ننسى أن $\sum_{i,k} = 2\sum_{i\le k}$ ؛ أن i تظهر في الجمع مرتين وأن المصفوفة α متناظرة).

لنفرض من جديد أن القيمة الوسطية التي استعملناها كمتغيرات مساعدة تساوي الصفر؛ يصبح الطرف الأيمن في هذا التكامل $\sum_k \alpha_{\ell k}\langle x_i x_k\rangle$، ونضمر الجمع من أجل كل العناصر k

$$\alpha_{\ell k}\langle x_i x_k\rangle = \delta_{i\ell} \quad (2.9)$$

نضرب الطرفين بعنصر مقلوب المصفوفة (α^{-1}) $\alpha_{\ell k}^{-1}$ ونجمع من أجل كل العناصر ℓ فنجد

$$\langle x_i x_k\rangle = \alpha_{\ell k}^{-1}\delta_{i\ell} = \alpha_{ik}^{-1}$$

---

[3] لن نفرق من الآن فصاعداً بين كتابة الأدلة في الأعلى أو الأسفل : لن نفرق إلا ما ندر بين المركبات مسايرة التغير أو مضادة التغير، بين الفضاء المتجهي وثنويه. إن الهدف الوحيد هو استعمال قاعدة الجمع على الأدلة المتطابقة في الأعلى والأسفل وتجنب وضع إشارة Σ كما في '(2.4).

وهو المطلوب.

لنلاحظ أن المقدار $\alpha_{\ell k}x_k$ هو ناقص (-) مشتق S بالنسبة لـ x_ℓ، نرمز له بـ X_ℓ :

$$X_\ell = -\frac{\partial S}{\partial x_\ell} = \alpha_{\ell k}x_k \tag{2.10}$$

ترينا المقارنة مع (2.9) أن

$$\langle x_i X_\ell \rangle = \delta_{i\ell} \tag{2.9'}$$

ولكن x_i حسب (2.10) هي $\alpha^{-1}_{ki}X_k$، ولدينا من '(2.9)

$$\alpha^{-1}_{ki}\langle X_k X_\ell \rangle = \delta_{i\ell}$$

وبضرب الطرفين بـ $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$ والجمع على كل الأدلة i، نحصل على

$$\langle X_k X_\ell \rangle = \alpha_{k\ell} \tag{2.11}$$

تتيح معرفة ترجح المتغيرات x_i حساب ترجح الدالات بهذه المقادير. لدينا من أجل البعد الواحد والدالة $\varphi(x)$ ومن أجل قيم x الصغيرة

$$\Delta\varphi = \left.\frac{d\varphi}{dx}\right|_{x=0} x$$

و

$$\langle (\Delta\varphi)^2 \rangle = \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 \langle x^2 \rangle \tag{2.12}$$

ومن أجل $f(x_1, \dots x_n)$ والقيم الصغيرة لـ x

$$\Delta f = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i$$

و

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \sum_{i,j} \frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\partial f}{\partial x_j}\langle x_i x_j \rangle$$

ومن (2.8)

$$= \sum_{i,j} \frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\partial f}{\partial x_j}\alpha^{-1}_{ij} \tag{2.13}$$

عندما تكون ترجحات متغيرين ما x_1 و x_2 مثلاً مستقلة إحصائياً عن بعضها، عندما يكون احتمال وجودهما معاً في حالة معينة هو جداء الاحتمالين[4] فإن $\langle x_1 x_2 \rangle = \langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle = 0$؛ الترابط معدوم. ينتج عن ذلك نظراً لـ (2.8) أن $\alpha^{-1}_{12} = 0$. والعكس صحيح عندما يكون التوزع غاوصياً لأن المقدار تحت إشارة التكامل المضروب بـ x_1x_2، α_{12}، معدوم أيضاً. ذلك أن عنصر مقلوب المصفوفة α^{-1}_{12} هو

---

[4] إن $\langle x_1 \rangle = \sum_\alpha P_\alpha x_1^\alpha$ و $\langle x_2 \rangle = \sum_\beta P_\beta x_2^\beta$، $\langle x_1 \rangle\langle x_2 \rangle = \sum_{\alpha,\beta} P_\alpha P_\beta x_1^\alpha x_2^\beta$، عندما يكون $P_\alpha P_\beta = P_{\alpha\beta}$ فإن الطرف الثاني هو $\langle x_1 x_2 \rangle = \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} x_1^\alpha x_2^\beta$ ويساوي لـ $\langle x_1 \rangle\langle x_2 \rangle$.

$$\alpha_{12}^{-1} = \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{12}^2 - \alpha_{11}\alpha_{22}} = 0$$

ومنه $\alpha_{12} = 0$: تنعدم الحدود المستطيلة في حساب P_{12}.

$$P_{12}dx_1dx_2 = Ae^{-\frac{1}{2}\left(\alpha_{11}x_1^2 + 2\alpha_{12}x_1x_2 + \alpha_{22}x_2^2\right)}dx_1dx_2$$
$$= Ae^{-\frac{1}{2}\alpha_{11}x_1^2}dx_1e^{-\frac{1}{2}\alpha_{22}x_2^2}dx_2$$
$$= P_1dx_1P_2dx_2$$

2.2- ترجح المقادير الترموديناميكية الأساسية

نقسم النظمة الترموديناميكية A إلى أجزاء صغيرة تحتوي مقداراً كافياً من الجزيئات كي نستطيع تطبيق القوانين الإحصائية عليها – من وجهة نظر الترموديناميك القائم على الميكانيك الإحصائي التقليدي على الأقل – لأن الأمر يختلف في الإحصاء الكمومي عندما تنخفض درجات الحرارة انخفاضاً كبيراً تقترب معه الأنتروبية من الصفر، وهي مسألة سنتعرض لها في حينها في المجلد الخامس.

سنركز انتباهنا على جزء من أجزاء النظمة A. حسبنا في §4.2 من الفصل الثاني العمل الأصغري W_{min} اللازم لتحقيق تغيرات عكوسة للمقادير الترموديناميكية لهذا الجزء أمام المقادير المقابلة الثابتة لمجموع بقية الأجزاء الأخرى من A التي ننظر إليها كمستودع حراري. هذا العمل الأصغري هو ناقص (-) العمل الأعظمي المعطى في ((2.(4.8)

$$W_{min} = -W_{max} = +\Delta\left(E + P_0V - T_0S\right) \qquad (2.14)$$

الذي كتبناه على الشكل

$$W_{min} = \Delta E + P_0\Delta V - T_0\Delta S \qquad (2.14)'$$

نظراً لثبات المقدارين P_0 و T_0 للنظمة ككل، سنكتبهما من الآن فصاعداً P و T؛ كتبنا أيضاً التغير الكلي للأنتروبية على الشكل

$$\Delta S = -\frac{W_{min}}{T} \qquad (2.15)$$

نكتب والحال هذه كثافة احتمال الترجح المتناسبة مع $e^{\Delta S}$ على الشكل

$$p \sim e^{-\frac{\Delta E + P\Delta V - T\Delta S}{T}} \qquad (2.16)$$

(كتبنا الاحتمال p حتى لا يقع اللبس مع الضغط P).

وبما أن E هي $E(S, V)$، فإن

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \Delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\Delta S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\Delta S\Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\Delta V^2\right) \qquad (1)$$

$$= T\Delta S - P\Delta V + \frac{1}{2}\left[\Delta S\Delta\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V + \Delta V\Delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right] \quad (2)$$

ذلك أن

$$\Delta\frac{\partial E}{\partial S} = \frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\Delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\Delta V \quad (3)$$

وعلى نفس النحو

$$\Delta\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V\partial S}\Delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\Delta V \quad (4)$$

إن ضرب (3) بـ ΔS و(4) بـ ΔV وجمعهما يعطي الحد الثالث في (1). نكتب الحد الثالث في (2) على الشكل $\frac{1}{2}(\Delta S\Delta T - \Delta P\Delta V)$، عندئذ تأخذ (2.16) الشكل

$$p \sim e^{\frac{1}{2}\frac{\Delta P\Delta V}{T} - \frac{1}{2}\frac{\Delta S\Delta T}{T}} \quad (2.16)'$$

نختار كمتغيرات مستقلة T و V، لذا فإن

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \frac{C_V}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V$$

حيث استعملنا ($_V$(1.20).2) والعلاقة الثالثة من علاقات ماكسويل ((3.6).2)

و

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V$$

نضع هذين المقدارين في '(2.16) التي تصبح جداء احتمالين مستقلين (انعدم الحد بـ $\Delta T\Delta V$)، جداء احتمالين غاوصين نظاميين : $\alpha_{11} = \frac{C_V}{T^2}$، $\alpha_{22} = \frac{-\frac{\partial P}{\partial V}}{T}$، $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$

$$p \sim e^{-\frac{C_V}{2T^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T(\Delta V)^2} \quad (2.17)$$

لدينا إذاً

$$\langle \Delta T\Delta V\rangle = 0 \quad (2.18)$$

$$\langle (\Delta T)^2\rangle = \frac{T^2}{C_V} \quad (2.19)$$

$$\langle (\Delta V)^2\rangle = -T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (2.20)$$

نحصل على نفس النحو، عندما نختار S و P كمتغيرين مستقلين، على جداء احتمالين غاوصيين نظاميين يعطيان

$$\langle \Delta S\Delta P\rangle = 0 \quad (2.21)$$

$$\langle (\Delta S)^2\rangle = C_P \quad (2.22)$$

$$\left\langle (\Delta P)^2 \right\rangle = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \qquad (2.23)$$

ذلك أننا عندما نحسب ΔT و ΔV في '(2.16) بدليل هذين المتغيرين نجد :

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta S$$

حيث استعملنا العلاقة الرابعة من علاقات ماكسويل ((3.6).2).

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P = \frac{C_P}{T}\Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P$$

حيث استعملنا $(1.20)_P$).2)

$$p \sim e^{-\frac{1}{2C_P}(\Delta S)^2 + \frac{1}{2T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S (\Delta P)^2}$$

ومنه النتائج الثلاث المعلنة أعلاه.

<u>ملاحظة هامة</u> :

يرينا الطرفان الثانيان في (2.20) و (2.22) أن أبعاد مربع الترجحين الامتداديين $\left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle$ و $\left\langle (\Delta S)^2 \right\rangle$ هي أبعاد متناسبة مع أبعاد حجم الجزء الذي ندرس ترجحات المقادير الترموديناميكية فيه وبالتالي فإن الترجح النسبي

$$\frac{\left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle^{1/2}}{\langle V \rangle} \sim \frac{1}{V^{1/2}}$$

ولدينا نفس العلاقة من أجل ΔS. بينما أبعاد مربع الترجحين الشديين $\left\langle (\Delta T)^2 \right\rangle$ و $\left\langle (\Delta P)^2 \right\rangle$ فهي متناسبة مع أبعاد $\left(\frac{1}{V}\right)$. لننظر أولاً إلى هذا العدد لنحسب الآن ترجح عدد الجسيمات N الموجودة في جزء النظمة المدروس. لنحسب الآن ترجح عدد الجسيمات N الموجودة في جزء النظمة المدروس كمقدار معين وللحجم الذي يحيط به كمقدار متغير بحيث يمكننا إدخاله في (2.20) لنحصل على ترجح الحجم من أجل جسيم واحد

$$\left\langle \left(\Delta \frac{V}{N}\right)^2 \right\rangle = \frac{1}{N^2}\left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle = -\frac{T}{N^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \qquad (2.24)$$

لا تأخذ هذه العلاقة بعين الاعتبار ترجح N فهي محسوبة من أجل جسيم واحد ولا ترجح حجم الجزء ككل فهي صحيحة إذاً في كلتا الحالتين؛ يصبح الطرف الأيسر عندما يتغير عدد الجسيمات في حجم معين :

$$\Delta\frac{V}{N} = V\Delta\frac{1}{N} = -\frac{V}{N^2}\Delta N$$

ولدينا بالتالي، بوضع هذا المقدار في (2.24)

$$\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle = -\frac{TN^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \qquad (2.25)$$

يمكننا إعطاء صيغة أخرى لهذا الترجح انطلاقاً من الاعتبارات التالية :

إن حسابنا لمشتق V بالنسبة لـ P في (2.24) هو اشتقاق من أجل N ثابتاً إضافة إلى T ثابتة وهكذا فإن

$$-\frac{N^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = N\left(\frac{\partial}{\partial P}\frac{N}{V}\right)_{T,N} \qquad (1)$$

رأينا من جهة أخرى أنه في حال أخذ P و T كمتغيرين ترموديناميكيين فإن الكمون الترموديناميكي ϕ هو من الشكل $\phi = Nf(P,T)$. إن N هنا تابعة للحجم أيضاً، ولذا فإن ضرورة التجانس تقتضي أن تكون N على الشكل $N = Vf(P,T)$ ولا فرق إذاً في حساب الاشتقاق من أجل N ثابتاً أو V ثابتاً في العلاقة (1)، ونكتب طرفها الثاني عندئذ على الشكل

$$N\left(\frac{\partial}{\partial P}\frac{N}{V}\right)_{T,V} = \frac{N}{V}\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V} \qquad (2)$$

ولكن

$$\frac{N}{V} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} \qquad (3)$$

حيث μ الكمون الكيميائي حسب ((3.31).2).

أي أن (2)، الطرف الثاني في (1) هو

$$\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

وبالتالي فإن (2.25) هو

$$\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle = T\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \qquad (2.26)$$

يمكن حساب ترجحات المقادير الترموديناميكية الأخرى بالاعتماد على ترجحات T و V أو P و S، فعلى سبيل المثال يمكن حساب ترجح الطاقة بأخذ T و V كمتغيرين مستقلين بأن نكتب

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \Delta T \qquad (2.27)$$

لكن E دالة بـ S و V و

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \qquad (1)$$

حسب العلاقة الأساسية في الترموديناميك. يجب الانتقال إلى الطاقة الحرة $F(T,V)$ لحساب $\frac{\partial S}{\partial V}$؛

$F = E - TS$ و $dF = -SdT - PdV$؛ $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ و

$$\frac{\partial S}{\partial V} = -\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial F}{\partial T} \tag{2}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial F}{\partial V} = +\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{3}$$

حيث بادلنا بين الاشتقاق بالنسبة لـ T و V أولاً. وضع هذه القيمة في (1) ومن ثم في (2.27) يعطينا

$$\Delta E = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\Delta V + C_V \Delta T \tag{2.28}$$

كما يعطي أخذ مربع القيمة الوسطية للطرفين آخذين بعين الاعتبار الترابط المعدوم $\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0$ وترجحي V و T في (2.19) و(2.20) :

$$\left\langle (\Delta E)^2 \right\rangle = -\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]^2 T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + C_V T^2 \tag{2.29}$$

يمكن كذلك حساب ترجحات المقادير الميكانيكية؛ فعلى الرغم من وجود النظمة ككل في حالة التوازن الترموديناميكي، أي الميكانيكي حيث الاندفاع الخطي معدوم فإن لهذا الاندفاع قيماً مختلفة عن الصفر في جزء النظمة الصغير الذي ندرسه. إن العمل الأصغري في هذه الحالة هو $\frac{p^2}{2M}$، حيث p اندفاع الجزء الصغير و M كتلته واحتمال الترجح $dP \sim e^{-\frac{p^2}{2TM}} = e^{-\frac{MV^2}{2T}}$.

وهو كما في توزع ماكسويل جداء ثلاث كثافة احتمال. وحسب (2.3) فإن

$$\left\langle (\Delta v_i)^2 \right\rangle = \frac{T}{M} \tag{2.30}$$

وهي القيمة التي حسبناها في ((3.(1.19)) من أجل الجسيم، $\langle v_i \rangle = 0$.

3.2- الترجحات في الغاز الكامل

لنحسب ترجح عدد الجسيمات (2.25) في حالة الغاز الكامل حيث $V = \frac{NT}{P}$ و $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{NT}{P^2}$.

نضع هذا المقدار في (2.25)

$$\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle = N \tag{2.31}$$

ولدينا

$$\frac{\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle^{1/2}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

وهي النتيجة التي نحصل عليها في التوزع الغاوصي النظامي. يمكن النظر في (2.31) إلى $\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle$ كمربع القيمة الوسطية لعدد الجسيمات $\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle = \langle N \rangle^2$ ونريد حساب ابتعاد N عن قيمتها الوسطية $\langle N \rangle$ أو بعبارة أخرى ترجح المقدار $\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle$. لدينا في توزع غاوص

$$P(N)dN = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(N-\langle N \rangle)^2}{2\sigma^2}} dN$$

حيث الانحراف التربيعي الوسطي تعريفاً هو : $\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle = \left\langle (N - \langle N \rangle)^2 \right\rangle = \sigma^2$ ويساوي $\langle N \rangle$ حسب اعتبارنا لـ N في (2.31). والتوزع الغاوصي هو إذاً

$$P(N)dN = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle N \rangle}} e^{-\frac{(N-\langle N \rangle)^2}{2\langle N \rangle}} dN \qquad (2.32)$$

لكن هذه الصيغة الغاوصية لا تصلح إلا من أجل الترجحات الصغيرة، من أجل قيم لـ $\langle N \rangle - N$ صغيرة أمام العدد الوسطي للجسيمات $\langle N \rangle$؛ فهي لا تصلح على سبيل المثال عندما نأخذ بعين الاعتبار جزءاً صغيراً من الغاز يحتل الحجم V ويحوي على عدد N ليس كبيراً جداً من الجسيمات إذ يمكن عندئذ أن يكون $\langle N \rangle - N$ من رتبة $\langle N \rangle$. علينا في هذه الحالة معالجة المسألة بطريقة مختلفة.

ليكن V_0 و N_0 حجم وعدد جسيمات الغاز كنظمة ترموديناميكية. $V << V_0$ و $N << N_0$. إن احتمال وجود جسيم في الحجم V هو $\frac{V}{V_0}$ واحتمال وجود N جسيماً في هذا الحجم هو $\left(\frac{V}{V_0}\right)^N$، وكذلك فإن احتمال وجود الجسيمات الأخرى في الحجم الباقي هو $\left(\frac{V_0 - V}{V_0}\right)^{N_0 - N}$ والاحتمال الكلي لوجود N جسيماً في الحجم V هو جداء هذين الاحتمالين مضروباً بعدد إمكانات اختيار N جسيماً من بين N_0 جسيماً. أي أن

$$P_N = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \left(\frac{V_0 - V}{V_0}\right)^{N_0 - N} \qquad (2.33)$$

إن $N_0! \simeq (N_0 - N)! N_0^N$ حيث أهملنا 1، 2... N أمام N_0 واعتبرنا بالتالي $N_0^N \simeq N_0 \cdot N_0 - 1 \cdot N_0 - 2 \ldots N_0 - N$.

وكذلك فإن $N_0 - N \simeq N_0$ لنفس الاعتبارات، ومنه

$$P_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{N_0 V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0}$$

وبما أن $\frac{N_0 V}{V_0}$ هو عدد الجسيمات الوسطي في الحجم V الذي نرمز له بـ $\langle N \rangle$: $\frac{\langle N \rangle}{N_0} = \frac{V}{V_0}$، فإن

$$P_N = \frac{1}{N!}\langle N \rangle^N \left(1 - \frac{\langle N \rangle}{N_0}\right)^{N_0}$$

يتناهى المقدار بين قوسين إلى $e^{-\langle N \rangle}$: $\lim_{n\to\infty}\left(1 - \frac{x}{n}\right)^n = e^{-x}$. ويأخذ الاحتمال شكل توزع بواسون (قارن مع ((1.26).1)

$$P_N = \frac{\langle N \rangle^N e^{-\langle N \rangle}}{N!} \qquad (2.34)$$

لقد رأينا (1.§1.6) أنه يمكن تقريب توزع بواسون بتوزع ثنائي الحد من أجل $\langle N \rangle >> N - \langle N \rangle$ وبالتالي بتوزع غاوص النظامي. رأينا أيضاً أن الانحراف التربيعي الوسطي

$$\sigma^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle \qquad (2.35)$$

نذكر بحسابه بأن نكتب

$$\langle N^2 \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N^2 P_N = e^{-\langle N \rangle} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\langle N \rangle^N N}{(N-1)!}$$

نكتب $N = N - 1 + 1$ في صورة الطرف الثاني فيتحول إلى

$$e^{-\langle N \rangle} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{\langle N \rangle^N}{(N-2)!} + e^{-\langle N \rangle} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\langle N \rangle^N}{(N-1)!}$$

إن $(N-1)!$ تساوي الصفر من أجل $N = 1$ لذلك ننتقل في الجمع من $N = 1$ إلى الجمع على M من الصفر : $M = N - 1$ في الحد الأخير الذي يتحول إلى $e^{-\langle N \rangle} \langle N \rangle \sum_{M=0}^{\infty} \frac{\langle N \rangle^M}{M!} = \langle N \rangle e^{-\langle N \rangle} e^{\langle N \rangle} = \langle N \rangle$.

نتبع نفس المحاكمة للانتقال في الحد الأول من N إلى $M = N - 2$ ليصبح الحد $\langle N \rangle^2 e^{-\langle N \rangle} e^{\langle N \rangle} = \langle N \rangle^2$ وهكذا فإن

$$\langle N^2 \rangle = \langle N \rangle^2 + \langle N \rangle$$

ومنه (2.35) و

$$\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle = \langle N \rangle$$

ونكون قد أثبتنا أن مربع ترجح عدد الجسيمات يساوي لـ $\langle N \rangle$ سواء كان العدد $\langle N \rangle$ كبيراً أو صغيراً.

4.2- الترجحات في المحاليل

لا يختلف حساب الترجحات عندما تتكون النظمة الترموديناميكية من جسيمات متطابقة عنه عندما تتكون من جسيمات مختلفة. هذا هو حال المحاليل، سنكتفي بالنظر إلى حالة محلول مؤلف من جسيمين، مذيب ولتكن عدد جسيمات جزء صغير منه N، ومذاب عدد جسيماته في هذا الجزء n والتركيز فيه هو $c = \frac{n}{N}$. نريد حساب ترجحاته، لكن المحلول في حالة التوازن الترموديناميكي وبالتالي فإن T و P ثابتان وعلينا حساب العمل الأصغري الذي كتبناه على الشكل (2.14) عندما يكون عدد الجسيمات ثابتاً، ولننظر إلى قيمته عندما يتغير التركيز في الجزء الذي ننظر إليه. لنرمز بـ E لطاقة الجزء وبـ E_0 لطاقة المحلول، فالعمل الأصغري عندما يرتفع عدد الجسيمات المذابة في المحلول بـ Δn_0 هو

$$W_{min} = \Delta E + \Delta E_0 = \Delta E + T\Delta S_0 - P\Delta V_0 + \mu'\Delta n_0$$

حيث μ' كمون المادة المذابة الكيميائي. نكتب هذه العلاقة بدليل المقادير الترموديناميكية للجزء $\Delta S = -\Delta S_0$ ، $\Delta V = -\Delta V_0$ ، $\Delta n = -\Delta n_0$ لنجد

$$W_{min} = \Delta E - T\Delta S + P\Delta V - \mu'\Delta n$$

أي

$$W_{min} = \Delta\phi - \mu'\Delta n \qquad (2.36)$$

لا يتوقف $\phi(P, T)$ حيث P و T ثابتان كما قلنا إلا على n. نتوقف عند الحد الثاني في نشره

$$\Delta\phi = \left(\frac{\partial\phi}{\partial n}\right)_{P,T}\Delta n + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial n^2}\right)_{P,T}(\Delta n)^2$$

وبما أن $\frac{\partial\phi}{\partial n} = \mu'$ فإن

$$W_{min} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}(\Delta n)^2$$

لنلاحظ أنه لا توجد حدود مستطيلة لأن $\langle\Delta T\Delta c\rangle = 0$ و $\langle\Delta P\Delta c\rangle = 0$ نظراً لشروط توازن الطور ولدينا توزع غاوصي لاحتمال الترجح

$$p = e^{-\frac{1}{2T}\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}(\Delta n)^2}$$

ومربع الترجح هو

$$\left\langle(\Delta n)^2\right\rangle = \frac{T}{\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}} \qquad (2.37)$$

تماثل هذه العلاقة العلاقة (2.26) التي تعطي الترجح في حجم ودرجة حرارة ثابتين ونحصل على مربع ترجح التركيز بتقسيم الطرفين على N^2 فنحصل على

رأينا في (1.(1.5)') أن هذا الاحتمال الشرطي الذي رمزنا له بـ $d\vec{r}_2$، شريطة وجود ذرة في الوضع $\vec{r}_1$. هو $P(B/A)$

$$P(B/A) = \frac{P(A \cap B)}{P(A)} \qquad (3.1)$$

إن $P(A \cap B)$ هو الذي يعين الترابط بين الحدثين A و B ويساوي لـ $P(A)P(B)$ عندما يكون الحدثان مستقلين. لذا سنكتبه على الشكل $\langle P(A)\cdot P(B)\rangle$ ونكتب (3.1) في الحالة التي تعنينا على الشكل

$$n_{12}d\vec{r}_2 = \frac{\langle n_1 d\vec{r}_1 \cdot n_2 d\vec{r}_2\rangle}{\langle n_1\rangle d\vec{r}_1} \qquad (3.2)$$

أو

$$\langle n_1 n_2\rangle = n_{12}\langle n\rangle \qquad (3.3)$$

حيث $(\langle n_1\rangle = \langle n_2\rangle = \langle n\rangle)$.

إن $\langle n_1 n_2\rangle$ هو ترابط كثافتي الاحتمال في 1 و 2، وتتحقق الاستقلالية عندما تتحول هذه القيمة الوسطية إلى جداء $\langle n_1\rangle\langle n_2\rangle = \langle n\rangle^2$ وبالتالي n_{12} إلى $\langle n\rangle$ أيضاً ويستقل احتمال وجود جسيم في 2 عن احتمال وجود الجسيم في *1*.

عرفنا في التعريف 3 الترابط من أجل قيم $\langle n\rangle = 0$. سنعرف بصورة عامة الترابط بالعلاقة التالية:

$$\langle(\Delta n_1)(\Delta n_2)\rangle = \langle(n_1 - \langle n_1\rangle)(n_2 - \langle n_2\rangle)\rangle = \langle n_1 n_2\rangle - \langle n\rangle^2 \qquad (3.4)$$

الترابط معدوم عندما يكون $\langle n_1 n_2\rangle = \langle n\rangle^2$.

ليست العلاقة (3.3) تامة فهي صالحة من أجل $r_1 \neq r_2$ ولكن تكامل طرفيها ينتهي إلى الصفر عندما يتناهى $\vec{r}_2$ نحو $\vec{r}_1$، عندما ينطبق عنصرا الحجمين $d\vec{r}_1$ و $d\vec{r}_2$ على بعضهما : $d\vec{r}_1 \times d\vec{r}_1 = 0$. لذا يلزم إضافة حد يعبر عن وجود الجسيم في عنصر الحجم $d\vec{r}_1 = d\vec{r}_2$؛ هذا الحد هو $\langle n\rangle\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ المساوي للصفر في كل مكان ماعدا النقطة $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ حيث يساوي $\langle n\rangle$. سنكتب إذاً

$$\langle n_1 n_2\rangle = n_{12}\langle n\rangle + \langle n\rangle\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \qquad (3.5)$$

وسنرى بالتكامل أنها تعبر عن عدد الجسيمات في حجم منته ΔV لكنه صغير :

$$\left\langle \int_{\Delta V} n_1 n_2 d\vec{r}_1 \times d\vec{r}_2 \right\rangle = n_{12}\langle n\rangle \int d\vec{r}_1 \times d\vec{r}_2 + \langle n\rangle \int \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) d\vec{r}_1 \times d\vec{r}_2$$

إن الطرف الأيسر هو جداء تكاملين :

$$\left\langle \left(\int_{\Delta V} n d\vec{r}\right)^2 \right\rangle$$

والحد الأول في الطرف الثاني متناسب مع $(\Delta V)^2$، نهمله لأنه من الدرجة الثانية؛ أما التكامل الأخير فيصبح نظراً لخواص δ : $\langle n\rangle\Delta V = \langle n\rangle\left(\int \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \int d\vec{r}_1\right)$. ولدينا في النهاية

$$\left\langle \left(\int_{\Delta V} n d\bar{r} \right)^2 \right\rangle = \langle n \rangle \Delta V$$

تعريف 4 :

نسمي الدالة التابعة للمسافة $r = |\bar{r}_1 - \bar{r}_2|$ بين الجسيمين

$$\upsilon(r) = n_{12} - \langle n \rangle \quad (3.6)$$

دالة الترابط.

تعبر هذه الدالة عندما يكون $n_{12} = \langle n \rangle$ عن الاستقلال، عندما يكون احتمال وجود جسيم في 2 مستقلاً عن احتمال وجود جسيم آخر في 1، وهو ما يحصل لزوماً عندما تكون المسافة بينهما كبيرة. أي أن $\upsilon(\infty) = 0$.

قضية 4 :

إن تكامل دالة الترابط على حجم منته V من النظمة الترموديناميكية محدد بالعلاقة

$$\int \upsilon(r) dV = \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} - 1 \quad (3.7)$$

حيث N عدد الجسيمات الكلي.

لنكتب الترابط (3.4) بالاستعانة بـ (3.5) بدليل الدالة $\upsilon(r)$

$$\langle (\Delta n_1)(\Delta n_2) \rangle = \langle n \rangle \delta(\bar{r}_1 - \bar{r}_2) + \langle n \rangle \upsilon(r) \quad (3.4)'$$

ولنكامل على $d\bar{r}_1 = dV_1$ و $d\bar{r}_2 = dV_2$. إن $\Delta n_i = n_i - \langle n_i \rangle$ و $i = 1, 2$

$$\int \Delta n_1 dV_1 = \int \Delta n_2 dV_2 = N - \langle N \rangle = \Delta N$$

و

$$\langle n \rangle \int \delta(\bar{r}_1 - \bar{r}_2) dV_1 dV_2 = \langle n \rangle V$$

ومنه

$$\langle n \rangle \int \upsilon(r) dV_1 dV_2 = \langle (\Delta N)^2 \rangle - \langle n \rangle V$$

نحول التكامل على $d\bar{r}_1 \times d\bar{r}_2$ إلى تكامل على $d\bar{r} \times d\bar{r}_2$ بأن نكتب $d\bar{r}_1 \times d\bar{r}_2 = (d\bar{r} + d\bar{r}_2) \times d\bar{r}_2$ والتكامل على $d\bar{r}_2$ هو الحجم V والطرف الأول هو إذاً

$$\langle n \rangle V \int \upsilon(r) dV$$

وأخيراً بتقسيم الطرفين على $\langle N \rangle = \langle n \rangle V$

$$\int \upsilon(r) dV = \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} - 1$$

وهو المطلوب. إنها علاقة بين دالة الترابط، تكاملها على الحجم V ومربع ترجح عدد جسيمات هذا الحجم الذي حسبناه في (2.25).

$$\int \upsilon(r)\,dV = -\frac{TN^2}{\langle N\rangle V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - 1$$

وبإهمال ΔN أمام N

$$= -\frac{TN}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - 1 \qquad (3.7)'$$

نرى من (3.7) و(2.31) حيث $\langle(\Delta N)^2\rangle = N$ من أجل الغاز الكامل أن

$$\int \upsilon(r)\,dV = 0$$

وهو أمر طبيعي لأن الترابط معدوم في الغاز الكامل الذي لا تتصادم ذارته ببعضها. أما '(3.7) فترينا أن

$$\int \upsilon(r)\,dV \simeq -1$$

في الموائع لأن انضغاطية الموائع ضعيفة، $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ صغير جداً والحد الأول في '(3.7) معدوم عندما لا تقترب درجة الحرارة T من الدرجة الحرجة. يمكن النظر إلى هذه القيمة الحدية التي يأخذها التكامل كتعبير عن استحالة اختراق الجسيمات بعضها بعضاً؛ تبلغ $\upsilon(r)$ قيمة قريبة من ناقص واحد إذا أخذنا وحدة الحجوم حجم كرة نصف قطرها قطر الجسيم. عندئذ يقترب احتمال وجود جسيم في 2 عندما يوجد جسيم في 1، n_{12}، من الصفر كما ترينا (3.6).

لنكتب أخيراً محول فوريي لـ '(3.4).

نضرب طرفي '(3.4) بـ $e^{-ik(\vec r_2 - \vec r_1)}d\vec r_1 \times d\vec r_2$ ونحسب التكامل السداسي للطرفين : نحول في الطرف الأيمن التكامل على $\vec r_1$ و $\vec r_2$ إلى تكامل على $d\vec r \times d\vec r_2$ حيث $\vec r = \vec r_2 - \vec r_1$ كما فعلنا سابقاً فنرى أن

$$\langle n\rangle \int \delta(\vec r_2 - \vec r_1)e^{-ik(\vec r_2 - \vec r_1)}d\vec r_1 \times d\vec r_2 = \langle n\rangle V\int \delta(r)e^{-ik\vec r}d\vec r = \langle n\rangle V$$

لأن محول فوريي العكسي لـ δ هو 1، $\delta(\vec r) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{ik\cdot\vec r}d\vec k$، وكذلك فإن

$$\langle n\rangle \int \upsilon(r)e^{-ik\vec r}d\vec r \times d\vec r_2 = \langle n\rangle V\int \upsilon(r)e^{-ik\cdot\vec r}d\vec r$$

يطلق على الجداء $\int \Delta n_1(\vec r_2 - \vec r)\Delta n_2(\vec r_2)d\vec r_2$ اسم جداء التلاف Produit de convolution، ولدينا

$$\int \Delta n_1(r_1)\Delta n_2(r_2)e^{-ik(\vec r_2 - \vec r_1)}d\vec r_1 \times d\vec r_2 = \int\left(\Delta n_1(\vec r_2 - \vec r)\Delta n_2(\vec r_2)d\vec r_2\right)e^{-ik\vec r}d\vec r$$

والطرف الثاني هو محول فوريي لجداء التلاف. يبرهن أن محول فوريي لجداء التلاف هو جداء محولي فوريي أي أن

$$\int \Delta n_1\Delta n_2 e^{-ik(\vec r_2 - \vec r_1)}d\vec r_1 \times d\vec r_2 = \left|\int \Delta n e^{-ik\vec r}d\vec r\right|^2$$

وهكذا فإن

$$\left\langle\left|\Delta n e^{-ik\vec r}d\vec r\right|^2\right\rangle = \langle n\rangle V\left(1 + \int_V \upsilon(r)e^{-ik\vec r}d\vec r\right) \qquad (3.8)$$

$$= \langle n\rangle V\left(1+\upsilon(k)\right)$$

حيث $\upsilon(k)$ هو محول فوريي لـ $\upsilon(r)$.

2.3- الترابط في النقطة الحرجة

رأينا أن $\frac{\partial P}{\partial V}=0$ في النقطة الحرجة ((4.(1.13)) وأن C_p المتناسبة عكساً مع هذا المقدار (2.(3.10)') لامتناهية في النقطة الحرجة. أي أن ترجحات الكثافة، الحجم (2.20) والأنتروبية (2.22) أصبحت لامتناهية في حين بقيت ترجحات الضغط ودرجة الحرارة منتهية. لابد إذاً من الذهاب في نشر العمل الأصغري الذي يعرف الاحتمال في (2.16) أبعد من المشتقات من الدرجة الثانية التي توقفنا عندها والتي تنعدم هنا. ثم إنه ممن الممكن دراسة ترجحات الحجم في درجة حرارة ثابتة نظراً لاستقلال ترجحات الحجم عن ترجحات درجة الحرارة، هذا من جهة، ومن جهة أخرى فإن حجم النظمة ككل ثابت تعريفاً وهكذا فإن العمل الأصغري اللازم بذله لوضع النظمة خارج حالة التوازن لم يعد تغير الكمون الترموديناميكي وإنما تغير الطاقة الحرة ΔF. ويأخذ الاحتمال p الشكل

$$p \sim e^{-\frac{\Delta F_t}{T}}$$

حيث F_t طاقة النظمة الكلية الحرة في جوار النقطة الحرجة $t=T-T_c$. نكتب ΔF_t على الشكل

$$\Delta F_t = \frac{1}{2}\int \phi(r)\Delta n_1 \Delta n_2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \qquad (3.9)$$

إن $\phi(r)$ من وجهة النظر الرياضية هو المشتق الدالاتي الثاني لـ ΔF_t بالنسبة لـ $n(\vec{r})$. نرمز لمحول فوريي لهذه الدالة بـ $\phi(k)$ ولمحول فوريي لدالة الترابط بـ $\upsilon(k)$ ونبرهن

قضية 5 :

$$\upsilon(k) = \frac{T}{\langle n\rangle \phi(k)} - 1 \qquad (3.10)$$

البرهان :

ننشر Δn على شكل سلسلة فوريي

$$\Delta n = \sum_k \Delta n_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

ومحوله العكسي هو

$$\Delta n_{\vec{k}} = \frac{1}{V}\int_V \Delta n \cdot e^{-\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

حيث V هو حجم النظمة الكلي؛ إنه حجم كبير ولكنه منته. وبما أن Δn عدد حقيقي فإن $\overline{\Delta n_{\vec{k}}} = \Delta n_{-\vec{k}}$

(حيث – ترمز للمرافق العقدي).

نضع هذه القيم في (3.9) منتقلين من المتحولين $\vec{r}_1$ و $\vec{r}_2$ إلى $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ و $\vec{r}_2$ كما أعلاه لنجد أن

$$\Delta F_t = \frac{1}{2}\int \phi(r) \sum_{k} \Delta n_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{r}_2 - \vec{r})} \sum_{k'} \Delta n_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}'\vec{r}_2} d\vec{r}_2 d\vec{r}$$

يعطي التكامل على $d\vec{r}_2$ للمقدار $e^{i(\vec{k}+\vec{k}')\vec{r}_2}$، بفرض الحجم كبيراً جداً، $\delta(\vec{k}+\vec{k}')$ وبالتالي فإن التكامل لا يختلف عن الصفر إلا من أجل $\vec{k}' = -\vec{k}$ أي من أجل $\overline{\Delta n}_{\vec{k}}$. يصبح تغير الطاقة الحرة عندئذ

$$^{5}\Delta F_t = \frac{V}{2}\sum_{k} |\Delta n_{\vec{k}}|^2 \int \phi(r) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

والتكامل تعريفاً هو $\phi(k)$ وأخيراً

$$\Delta F_t = \frac{V}{2}\sum_{k} |\Delta n_{\vec{k}}|^2 \phi(k)$$

لا يوجد في هذا المجموع حدود مستطيلة وترجحات Δn_k مستقلة عن بعضها. وبما أنها تتكرر مرتين في الجمع، مرة من أجل k والأخرى من أجل $-k$ فإن الاحتمال هو

$$p = e^{-\frac{V}{T}\sum_{k} |\Delta n_{\vec{k}}|^2 \phi(k)}$$

ومربع ترجح $|\Delta n_{\vec{k}}|^2$ هو ($\frac{1}{\alpha}$ في هذا التوزع الغاوصي)

$$\left\langle |\Delta n_{\vec{k}}|^2 \right\rangle = \frac{T}{V\phi(k)} \qquad (3.11)$$

إن الطرف الأيسر في هذه المعادلة هو $V^{-2}\left|\int \Delta n e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}\right|^2$ أي $\frac{\langle n \rangle}{V}(1 + \upsilon(k))$ حسب (3.8)، ومنه (3.10).

تعين الدالة $\phi(k)$ بنشر المقدار تحت إشارة التكامل في $\Delta F_t = \int (F - \langle F \rangle) dN$ بدليل $(\Delta n)^2$ والذهاب في النشر إلى أبعد من هذا الحد؛ إلا أن الحد بـ $(\Delta n)^3$ صغير جداً ويوجد حد أهم منه بكثير هو غراديان n لأن النظمة الترموديناميكية لم تعد متجانسة في جوار النقطة الحرجة. وهكذا فإن

$$\Delta F_t = \int \left[\frac{a}{2}(\Delta n)^2 + \frac{b}{2}(\vec{\nabla} n)^2 \right] dV$$

$a, b > 0$. ننشر n و Δn على شكل سلسلة فوريي ولا يتغير شيء في الحساب أعلاه لنصل إلى

$$\phi(k) = a + bk^2 \qquad (3.12)$$

نبدل في (3.10)، نهمل 1 أمام الحد الأول ونكتب

---

[5] إن قيم $\vec{k}$ و $\vec{k}'$ قيم منفصلة ويجب بالتالي أن يحل رمز كرونكر $\delta_{k,-k'}$ عوضاً عن دالة ديراك و $\delta(k+k') \rightarrow \frac{1}{V}\delta_{k,-k'}$ من أجل القيم الكبيرة المنفصلة لـ $\vec{k}$ و $\vec{k}'$ ومنه V في العلاقة.

$$\upsilon(k) = \frac{T}{\langle n\rangle\left(a + bk^2\right)} \qquad (3.13)$$

يبرهن أن محول فوريي العكسي لهذا المقدار هو

$$\upsilon(r) = \frac{T}{4\pi\langle n\rangle b}\frac{1}{r}e^{-\left(\frac{a}{b}\right)^{1/2}r} \qquad (3.14)$$

إن a مقدار صغير يساوي الصفر في النقطة الحرجة وتصبح دالة الترابط

$$\upsilon_C(r) = \frac{T}{4\pi\langle n\rangle b}\frac{1}{r} \qquad (3.15)$$

أي أن الترابط بين الجسيمات يتناقص ببطء شديد في جوار النقطة الحرجة ومع ذلك فهو أكبر بكثير هنا منه في الحالات العادية حيث ينعدم عملياً من أجل مسافات من رتبة المسافة بين الجزيئات. يعني كبر الترابط حسب (3.7) الترجح الكبير لكثافة الجسيمات. يظهر مفعول هذا الترجح في ظهور المادة الشفافة عادة في مظهر لبني في النقطة الحرجة ناتج عن التبعثر الشديد للضوء. يقترب أكسيد الكربون CO_2 السائل من نقطته الحرجة في الدرجة 340°K وضغط يساوي 73 ضغطاً جوياً ويحدث ما يعرف باسم ظاهرة التلألؤ اللبني Opalescence في النقطة الحرجة.

3.3– ترابط الترجحات الزماني

سنعمم في هذا الرقم التعريف 1 الذي أدخلناه في دراسة الحركة البرونية على حالة مقدار فيزيائي يوصف نظمة ترموديناميكية، أو جزءاً منها في حالة التوازن. ولنفرض أنه يطرأ على هذا المقدار ولنرمز له بـ x تغيرات صغيرة مع الزمن، ترجحات حول قيمته الوسطية $\langle x\rangle$ التي نفترضها مساوية للصفر. نرمز للترابط بين قيمة x في لحظتين متتابعتين t و t' بـ

$$\varphi(t'-t) = \langle x(t)x(t')\rangle \qquad (3.16)$$

يحقق الترابط φ القضية 1

$$\varphi(t) = \langle x(0)x(t)\rangle$$

$$\varphi(t) = \varphi(-t)$$

$$\varphi(\infty) = 0$$

لنفرض أن أخذ قيمة محددة لـ x – تتجاوز بكثير ترجحه $\langle x^2\rangle^{1/2}$ – يميز حالة توازن جزئي معين. لنكن $x(t)$ قيمة هذا المقدار في لحظة t ولنفرض أن الزمن اللازم لأخذها القيمة التي تميز حالة التوازن هو τ، $x(t+\tau)$ هي قيمة x في حالة التوازن الجزئي؛ يجب لكي يكون لتحديد هذه القيمة معنى أن يكون زمن الارتخاء اللازم للعودة إلى التوازن τ^* أصغر بكثير من الزمن τ اللازم لبلوغ x القيمة التي تعين

التوازن الجزئي $\tau^* << \tau$. يطلق على ترجحات x في هذه الحالة اسم الترجحات شبه المستقرة. ينطبق هذا الشرط على عدد من المقادير الفيزيائية ذات الأهمية وسنفرضه محققاً دوماً. سنفرض كذلك أننا لسنا بحاجة عندما تبلغ النظمة حالة التوازن لأي مقدار آخر يوصف ابتعادها عن التوازن عدا x لدينا حسب هذه الفرضيات $\langle \Delta x \rangle^2 >> x(t)$ و $\dot{x} = \dot{x}(t)$ حيث $\dot{x}$ المشتق بالنسبة للزمن ننشره متوقفين عند الحد الأول حول وضع التوازن

$$\frac{dx}{dt} = -\lambda x \qquad (3.17)$$

حيث λ ثابتة موجبة، $\dot{x} = 0$ في حالة التوازن لإن $x = \langle x \rangle =$ ثابــت في هذه الحالة، وتبين معادلة "حركة" النظمة خارج وضع التوازن (3.17) أن $\lambda = \frac{1}{\tau}$ حيث τ هو زمن ارتخاء المقدار x.

لننظر إلى هذه المعادلة في لحظة t واقعة بين لحظتي توازن $t = 0$ و $t = \tau$ مثلاً ولنحسب القيمة الوسطية لـ $x(t)$ في هذه اللحظة. نكتب (3.17) من أجل هذه القيمة الوسطية :

$$\frac{d\langle x(t) \rangle}{dt} = -\lambda \langle x(t) \rangle \qquad (3.17)'$$

$$\langle x(t) \rangle = ce^{-\lambda t}$$

نرى من العلاقتين السابقتين أن

$$c = x(0) = \langle x \rangle$$

ومنه، بضرب طرفي '(3.17) بـ $x(0)$ وإدخالها في القيمة الوسطية، دالة الترابط

$$\varphi(t) = \langle x(0)x(t) \rangle = \langle x(0)x \rangle e^{-\lambda t} = \langle x^2 \rangle e^{-\lambda t}$$

ولكن $\langle x^2 \rangle$ هي حسب (2.3) $\frac{1}{\alpha}$ ومنه، نظراً لأن $\varphi(t) = \varphi(-t)$،

$$\varphi(t) = \frac{1}{\alpha} e^{-\lambda |t|} \qquad (3.18)$$

وتصح هذه العلاقة من أجل الأزمنة السالبة أو الموجبة بالنسبة للحظة التوازن $t = 0$. لنلاحظ أن لها مشتقين مختلفين في النقطة $t = 0$.

قلنا إن (3.17) تصح عندما تكون قيمة $x(t)$ كبيرة أمام الترجحات $\langle \Delta x \rangle^2$. أما في الحالة العامة فنضع

$$\frac{dx}{dt} = -\lambda x + y \qquad (3.19)$$

ونعتبر y كقوة عشوائية مسؤولة عن ترجحات x. إلا أنه من اللازم أن تبقى دالة الترابط (3.18) دون تغيير، وهذا ما يعدم دالة ترابط القوة العشوائية[6].

$\langle y(0)y(t) \rangle = 0$ من أجل $t \neq 0$: لا ترتبط قيم القوة العشوائية في لحظات مختلفة ببعضها.

---

[6] يبرهن على ذلك بكتابة $x(t) = ce^{-\lambda t}$ وتحويل الثابتة c إلى دالة بـ $y(t)$ ثم أخذ المقدار $\langle x(0)x(t) \rangle$ ويعبر عن انعدام دالة الترابط بـ $\langle y(0)y(t) \rangle = 2\lambda \langle x^2 \rangle \delta(t) = \frac{2\lambda}{\alpha} \delta(t)$. انظر الطبعة الجديدة للاندو وليفشيتس، Lifshitz, Pitaevskii، § 118.

لا توجد صعوبة تذكر عندما يكون لدينا عدة مقادير $x_1, \dots x_n$ توصف حالة التوازن وتبتعد في آن واحد عنها. لدينا

$$\varphi_{ik}(t) = \langle x_i(0)x_k(t)\rangle$$

$$\dot{x}_i(t) = -\lambda_{ik}x_k$$

والجمع على كل العناصر k، وهي العلاقة التي تعمم (3.17)، نعمم على نفس النحو (3.17)'

$$\frac{d\langle x_i(t)\rangle}{dt} = -\lambda_{ik}\langle x_k(t)\rangle \qquad (3.17)''$$

نضرب الطرفين بالمقدار الثابت $x_\ell(0)$ وندخله تحت إشارة القيمة الوسطية لتصبح المعادلة

$$\frac{d}{dt}\varphi_{i\ell}(t) = -\lambda_{ik}\varphi_{k\ell}(t) \qquad t>0 \qquad (3.20)$$

لأن

$$\varphi_{k\ell}(t) = \varphi_{k\ell}(-t) = \varphi_{\ell k}(t)$$

وحسب (2.11)

$$\varphi_{ik}(0) = \langle x_i(0)x_k(0)\rangle = \alpha^{-1}_{ik}$$

4.3- المعاملات الحركية Kinetic Coefficient

عرفنا في §2.1 المتغير X_ℓ وحسبنا قيمته بدليل $(x_1 \dots x_n) = x$؛ إن فضاء $(X_1 \dots X_n) = X$ هو ثنوي فضاء x. ونريد الآن التعبير عن $\dot{x}_i$ بدليل X، أن نجد العلاقة بين السرعة $\dot{x}$ والاندفاع X على نحو ما. ننتقل بين هذين الفضائين بفضل المصفوفة α ومقلوبها α^{-1}. إن

$$x_k = \alpha^{-1}_{\ell k}X_\ell \qquad (2.10)'$$

(الجمع على كل ℓ) بحيث يمكننا كتابة مشتق x_i بالنسبة للزمن

$$\dot{x}_i(t) = -\lambda_{ik}x_k = -\lambda_{ik}\alpha^{-1}_{\ell k}X_\ell(t)$$

لكن $\alpha^{-1}_{\ell k} = \alpha^{-1}_{k\ell}$ و

$$\dot{x}_i(t) = -\gamma_{i\ell}X_\ell \qquad (3.21)$$

حيث $\gamma_{i\ell} = \lambda_{ik}\alpha^{-1}_{k\ell}$.

تعريف 5 :

يطلق على عناصر المصفوفة $\gamma = \lambda\alpha^{-1}$ اسم المعاملات الحركية

$$\gamma_{i\ell} = \lambda_{ik}\alpha^{-1}_{k\ell} \qquad (3.22)$$

رأينا أن المصفوفة α مصفوفة متناظرة $\alpha_{\ell k} = \alpha_{k\ell}$، وكذا حال مقلوبها. لنبرهن أن γ متناظرة هي أيضاً.

قضية 6 : (وتعرف باسم مبدأ أونزاغر Onsager)

إن

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki} \tag{3.23}$$

يعتمد البرهان على خاصة دالة الترابط $\varphi(t) = \varphi(-t)$ التي تعطينا

$$\langle x_i(0)x_k(t)\rangle = \langle x_k(0)x_i(t)\rangle$$

نشتق هذه العلاقة بالنسبة لـ t ونستعمل (3.21)

$$\langle x_i(0)\gamma_{k\ell}X_\ell(t)\rangle = \langle x_k(0)\gamma_{i\ell}X_\ell(t)\rangle$$

(الجمع على ℓ)، ثم نضع $t = 0$ ونلجأ لـ '(2.9) $\langle x_i X_\ell\rangle = \delta_{i\ell}$ لنجد

$$\gamma_{k\ell}\delta_{i\ell} = \gamma_{i\ell}\delta_{k\ell}$$

ومنه

$$\gamma_{ki} = \gamma_{ik}$$

لنلاحظ أن الانتقال بين المتغيرات x_i، $i = 1, 2 \ldots n$، والمتغيرات المرافقة X_i، بين فضاء المتغيرات x وفضاء المتغيرات X يتيح لنا، كما تبين العلاقة (2.10) تعريف الفضاء الأول بدليل الفضاء الثاني، بأن نكتب الأنتروبية S بدليل X وتعريف x كما في '(2.10) المدرجة في أول هذا الرقم

$$x_\ell = -\frac{\partial S(X)}{\partial X_\ell} = \alpha^{-1}_{\ell k}X_k \tag{3.24}$$

(الجمع على k). نكتب على غرار ما فعلناه من أجل المتغيرات x في (3.21)

$$\dot{x} = -\gamma X = -\lambda\alpha^{-1}X \tag{3.21'}$$

فنكتب

$$\dot{X} = -\zeta x \tag{3.25}$$

وبما أن $\dot{X} = \alpha\dot{x} = -\alpha\lambda x$

فإن المصفوفة ζ هي $\zeta = \alpha\lambda$ وعناصرها

$$\zeta_{i\ell} = \alpha_{ik}\lambda_{k\ell} \tag{3.26}$$

تتمتع معاملات الحركة $\zeta_{i\ell}$ بنفس خواص التناظر التي تتمتع بها العناصر $\gamma_{i\ell}$.

لنفرض أن لدينا دالة تربيعية بالمتغيرات X والمعاملات المتناظرة γ_{ik}

$$f = \frac{1}{2}\gamma_{ik}X_iX_k$$

نحصل من '(3.21) على

$$\dot{x}_i = -\frac{\partial f}{\partial X_i}$$

ونكتب مشتق الأنتروبية $S(x_1 \dots x_n)$ بالنسبة للزمن

$$\dot{S} = \frac{\partial S}{\partial x_i}\dot{x}_i = -X_i\dot{x}_i = X_i\frac{\partial f}{\partial X_i} \qquad (3.27)$$

وبما أن f دالة متجانسة من الدرجة الثانية فإن $2f = X_i\frac{\partial f}{\partial X_i}$ (مبرهنة أولر) ومنه

$$\dot{S} = 2f \qquad (3.28)$$

يمكن كتابة f بالمتغيرات x_i على الشكل

$$f = \frac{1}{2}\zeta_{ik}x_i x_k$$

ونحصل من (3.25) على

$$\dot{X}_i = -\zeta_{ik}x_k = -\frac{1}{2}\frac{\partial f}{\partial x_i}$$

ولدينا أيضاً $S(X_1 \dots X_n)$[7] ومشتقها بالنسبة للزمن، كما في (3.28)

$$\dot{S} = \frac{\partial S}{\partial X_i}\dot{X}_i = -x_i\dot{X}_i = 2f \qquad (3.28)'$$

قضية 7 :

تحدد العلاقة (3.28) تغيرات الكمون الترموديناميكي مع الزمن، لدينا من أجل الكمون ϕ

$$\dot{\phi} = -2fT \qquad (3.29)$$

ومن أجل الطاقة الحرة F

$$\dot{F} = -2fT$$

ذكرنا في (2.14) أن تغير أنتروبية نظمة ترموديناميكية معزولة عندما تنزاح عن التوازن لتحقيق تغيرات عكوسة على جزء منها هو $-\frac{W_{min}}{T_0}$ وأن $W_{min} = \Delta E - T_0\Delta S + P_0\Delta V$ حيث P_0 و T_0 ثابتان.

ونحصل عندما نكتب هذه العلاقة على شكل اشتقاق بالنسبة للزمن $\dot{W}_{min} = -T_0\dot{S}$

$$-T_0\dot{S} = \dot{E} - T_0\dot{S} + P_0\dot{V}$$

أو نظراً لـ (3.28)

$$\dot{E} - T_0\dot{S} + P_0\dot{V} = -2fT_0$$

---

[7] نتحقق بسهولة من التناظر بين x وثنويه X عندما نكتب

$$dS = -X_k dx_k = -\alpha_{ki}x_i dx_k = -x_i(d\alpha_{ki}x_k) = -x_i dX_i$$

(على ألا ننسى تناظر المصفوفة α $\alpha_{ki} = \alpha_{ik}$).

ولكن الطرف الأيسر ليس سوى مشتق الكمون الترموديناميكي ϕ بالنسبة للزمن والعلاقة صحيحة من أجل أي درجة حرارة ثابتة T وضغط ثابت P. أما عندما يكون الثابتان هما درجة الحرارة والحجم فالكمون هو F. ونكون بذلك قد برهنا العلاقتين (3.29).

5.3- دالة التبدد Dissipation

لا توجد حركة مثالية بمعزل عن الأجسام الأخرى يحتفظ فيها الجسم المتحرك بكل طاقته. فالحركة هي حركة في وسط خارجي يتفاعل مع الجسم المتحرك، يحتك به مفقداً إياه جزءاً من طاقته التي تتبدد إلى طاقة غير منتظمة، إلى حرارة فتتخامد حركته شيئاً فشيئاً إلى أن يتوقف تماماً عند تبدد كل طاقته؛ رأينا آخر مثل على ذلك في الحركة البرونية لجسم صغير في سائل يقاوم حركته ويوقفها في حال عدم وجود قوى خارجية تغذيها. لا يمكن والحال هذه معالجة حركة الجسم من وجهة نظر ميكانيكية بحتة لأن طاقة حركته تنتقل إلى ذراته وذرات الوسط المحيط به تزيد من سرعتها وترفع درجة حرارتها. وهكذا فالمسألة لا تعالج من وجهة النظر الميكانيكية إلا إذا استطعنا كتابة معادلات حركة الجسم ومعادلات حركة ذراته وذرات الوسط الذي يتفاعل معه، وهو أمر مستحيل. فلابد من النظر إليها من وجهة النظر الإحصائية على ألا نأخذ كمتغيرات سوى الإحداثيات الجهرية للجسم ولنرمز لها بـ $Q_1 ... Q_s$. ومع ذلك فليس للمسألة حل بصورة عامة لأن المعادلات لا تشتمل على المشتقات الأولى والثانية بالنسبة للزمن لهذه الإحداثيات فحسب بل تشمل أيضاً مشتقات من درجات أعلى من الثانية (على شكل مؤثر تكاملي بالإحداثيات) ويعود السبب في ذلك إلى تبعية حركة الذرات، بالإضافة إلى حركة الجسم الآنية، إلى حركاته السابقة؛ إنها تتوقف على تاريخ هذه الحركة.

سنفرض إذاً أن حالة الجسم الجهري المتحرك محددة تماماً في لحظة ما بمعرفة إحداثياته العامة Q_i وسرعاته العامة $\dot{Q}_i$ $i = 1, ... s$ وأن المشتقات من الدرجات التالية مهملة (يجب أن يحدد في كل مسألة معيار تهمل بموجبه هذه المشتقات). سنفرض كذلك أن $\dot{Q}_i$ صغيرة بحيث نهمل كل القوى المرفوعة إليها من الدرجة الثانية فما فوق. ونفرض أخيراً أن حركة الجسم هي حركة اهتزازية حول وضع التوازن المعين بالقيم $Q_i = 0$. إن الطاقة الحركية في هذه الحالة هي دالة تربيعية بالسرعات $\dot{Q}_i$ مستقلة عن Q_i نرمز لها بـ $K(\dot{Q}_i)$ والطاقة الكامنة الناتجة عن القوى الخارجية دالة تربيعية بالإحداثيات نرمز لها بـ $U(Q_i)$.

نعرف العزوم المرافقة (الاندفاعات العامة) بـ ((تعريف 5).I.6.)

$$P_i = \frac{\partial K(\dot{Q}_i)}{\partial \dot{Q}_i} = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} \qquad (3.31)$$

حيث L اللاغرانجي $L = K - U$ و U مستقلة عن السرعة.

تعرف هذه المعادلات الاندفاعات العامة كدالات خطية بالسرع وتتيح لنا كتابة الطاقة الحركية بدليل P_i، $K(P_i)$ والحصول على $\dot{Q}_i$ بالمعادلات

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial K(P_i)}{\partial P_i} \quad (3.32)$$

لدينا من جهة أخرى في حال إهمال سيرورة التبديد معادلات الحركة التي نعرفها في الميكانيك

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} \quad (3.33)$$

تتفق هذه المعادلات مع مبدأ تناظر المعاملات الحركية عندما نأخذ المتغيرات Q_i و P_i وعددها 2s كمقادير فيزيائية توصف حركة الجسم الجهري التي رمزنا لها بـ $x = x_1 \dots x_n$، $n = 2s$. ذلك أن العمل الأصغري اللازم لانتقال الجسم من حالة السكون–التوازن حيث $Q_i = 0$، $P_i = 0$ – إلى حالة الحركة هو الطاقة الكلية

$$W_{min} = K(P_i) + U(Q_i)$$

وبالتالي فإن المتغيرات المرافقة لها ونرمز لها بـ X_{Q_i}، X_{P_i}، وعددها 2s طبعاً، تحقق العلاقة (2.10)

$$\begin{cases} X_{Q_i} = -\dfrac{\partial S}{\partial Q_i} = \dfrac{1}{T}\dfrac{\partial W_{in}}{\partial Q_i} = \dfrac{1}{T}\dfrac{\partial U}{\partial Q_i} \\ X_{P_i} = -\dfrac{\partial S}{\partial P_i} = \dfrac{1}{T}\dfrac{\partial W_{in}}{\partial P_i} = \dfrac{1}{T}\dfrac{\partial K}{\partial P_i} \end{cases} \quad (3.34)$$

ولكنها لا تحقق العلاقة (3.21)؛ فحسب (3.32) والعلاقة الثانية في (3.34)

$$\dot{Q}_i = TX_{P_i} = -\gamma_{Q_iP_i}X_{P_i}$$

وحسب (3.33) والعلاقة الأولى في (3.34)

$$\dot{P}_i = -TX_{Q_i} = -\gamma_{P_iQ_i}X_{Q_i} \quad (3.35)$$

أي أن

$$-T = \gamma_{Q_iP_i} = -\gamma_{P_iQ_i}$$

والمعاملات الحركية غير متناظرة. لنلاحظ أن منشأ التناظر هو زوجية دالة الترابط $\varphi(t) = \varphi(-t)$ الناتجة عن عدم تغير المقادير x_i بالانعكاس الزماني وهو أمر غير محقق هنا لأن Q_i لا تتغير فعلاً بالانعكاس الزماني في حين تتغير السرع والاندفاعات إلى $-\dot{Q}_i$، $-P_i$؛ لنذكر عابرين أن المشتق الثاني (التسارع) لا يتأثر بالانعكاس الزماني وهو ما يجعل الميكانيك التقليدي متناظراً بالنسبة لهذا الانعكاس كما أشرنا في الفصل الأول.

يلزم لإعادة التناظر إلى المعاملات الحركية تعديل قانوني الحركة بإضافة علاقات خطية بـ X_{Q_i} و X_{P_i} تأخذ بعين الاعتبار سيرورة التبدد. لكننا لا نستطيع إدخال أي تعديل على العلاقة الأولى منهما لأنها

ليست سوى تعبير عن تعريف العزوم المرافقة في العلاقة (3.31) ولا صلة لها بوجود الاحتكاك أو عدمه. سنكتب إذاً عوضاً عن (3.33)

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^{s} \gamma_{ik} \frac{\partial K}{\partial P_k}$$

حيث المعاملات γ_{ik} متناظرة $\gamma_{ik} = \gamma_{ki}$ ولم يعد $\dot{P}_i$ متوقفاً على متغير مرافق واحد كما في (3.35). نكتب $\dot{P}_i$ بأخذ (3.32) بعين الاعتبار على الشكل

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^{s} \gamma_{ik} \dot{Q}_k \qquad (3.36)$$

إنها نظمة معادلات الحركة حيث تتوقف تغيرات العزوم المرافقة (التسارعات) على السرع بشكل خطي - كما تطلبنا - إضافة إلى تبعيتها للقوى المطبقة $-\frac{\partial U}{\partial Q_i}$.

يمكن كتابة هذه القوى الإضافية على شكل مشتقات دالة تربيعية متجانسة بالسرعات، نظراً لتناظر المعاملات الحركية γ_{ik}، بأن نكتب هذه الدالة على الشكل

$$f = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \dot{Q}_i \dot{Q}_k$$

بحيث تصبح معادلة الحركة (3.36)

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \frac{\partial f}{\partial Q_i} \qquad (3.37)$$

ويأخذ اللاغرانجي شكلاً مغايراً لشكله المألوف :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial Q_i} = -\frac{\partial f}{\partial Q_i}$$

أدخل فيه حد ثان هو مشتق الدالة f المسماة دالة التبدد، ويعبر عن قوى الاحتكاك.

لننظر أخيراً إلى تناقص الطاقة الكلية بفعل الاحتكاك

$$\frac{d}{dt}(K + U) = \sum_{i=1}^{s} \left(\frac{\partial K}{\partial P_i} \dot{P}_i + \frac{\partial U}{\partial Q_i} \dot{Q}_i \right)$$

ونظراً لـ (3.32)

$$= \sum_{i=1}^{s} \dot{Q}_i \left(\dot{P}_i + \frac{\partial U}{\partial Q_i} \right)$$

ومن (3.37) وكون f دالة تربيعية متجانسة

$$\frac{d}{dt}(K + U) = -\sum_{i=1}^{s} \dot{Q}_i \frac{\partial f}{\partial Q_i} = -2f \qquad (3.38)$$

لنكتب المقدار المترجح $x(t)$ على شكل تكامل فوريي

$$x(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} x_{\omega} e^{-i\omega t} d\omega \qquad (3.39)$$

ومحول فوريي العكسي

$$x_{\omega} = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) e^{i\omega t} dt \qquad (3.39)'$$

تجدر الملاحظة أن هذا التكامل متباعد لأن المقدار $x(t)$ لا يتناهى إلى الصفر عندما يتناهى الزمن t إلى اللانهاية؛ ولكن هذا لا يكتسي أي أهمية لأننا نريد انطلاقاً من التكامل حساب ترجحات منتهية لزوماً. لدينا من (3.39) تكامل فوريي لدالة الترابط

$$\varphi(t'-t) = \langle x(t')x(t)\rangle = \frac{1}{(2\pi)^2}\int_{-\infty}^{+\infty} \langle x_{\omega}x_{\omega'}\rangle e^{-i(\omega t+\omega' t')} d\omega d\omega' \qquad (3.40)$$

إن الطرف الأيسر تابع للفرق $t'-t$، يجب أن يكون المقدار تحت إشارة التكامل تابعاً لـ $t'-t$ ولن يتحقق ذلك إلا إذا أخذ المقدار $\langle x_{\omega}x_{\omega'}\rangle$ الشكل

$$\langle x_{\omega}x_{\omega'}\rangle = 2\pi \left(x^2\right)_{\omega} \delta(\omega+\omega') \qquad (3.41)$$

يمكن اعتبار هذه العلاقة علاقة تعريف للمقدار الذي رمزنا له بـ $\left(x^2\right)_{\omega}$. يمكن لمحولات فوريي x_{ω} أن تكون عقدية، لكن $\left(x^2\right)_{\omega}$ مقدار حقيقي لأن وجود دالة ديراك يعني أن (3.41) لا تختلف عن الصفر إلا من أجل $\omega = -\omega'$ وأنها لا تتغير باستبدال ω بـ ω' أي أن $\left(x^2\right)_{-\omega} = \left(x^2\right)_{\omega}$. لكن أخذ ω- عوضاً عن ω يعني الانتقال إلى المرافق العقدي و $\left(x^2\right)_{\omega}$ حقيقي إذاً.

لنضع (3.41) في (3.40)، ونكامل على ω'

$$\int 2\pi \left(x^2\right)_{\omega} e^{-i(\omega t+\omega' t')} \delta(\omega+\omega') d\omega' = 2\pi \left(x^2\right)_{\omega} e^{-i\omega(t'-t)}$$

نضع $t'-t=t$ ونكتب (3.40) :

$$\varphi(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \left(x^2\right)_{\omega} e^{-i\omega t} d\omega \qquad (3.42)$$

ولدينا بشكل خاص من أجل $t=0$ و $\varphi(t) = \langle x^2\rangle$

$$\langle x^2\rangle = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \left(x^2\right)_{\omega} d\omega = \frac{2}{2\pi}\int_{0}^{\infty} \left(x^2\right)_{\omega} d\omega$$

ترينا هذه العلاقة أن الكثافة الطيفية هي للترجح، لمربع الترجح الوسطي، هي $\left(x^2\right)_{\omega}$. ومحول فوريي لـ $\varphi(t)$ هو

$$\left(x^2\right)_{\omega} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(t) e^{i\omega t} dt \qquad (3.42)'$$

تسمح العلاقة (3.18) بتعيين قيمة المقدار الحقيقي $(x^2)_\omega$

$$(x^2)_\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\alpha} e^{-\lambda|t|} e^{i\omega t} dt = \frac{1}{\alpha}\int_0^{\infty} e^{-\lambda t} e^{i\omega t} dt + \frac{1}{\alpha}\int_{-\infty}^{0} e^{-\lambda \times -t} e^{i\omega t} dt$$

نكتب التكامل الثاني على شكل تكامل بين 0 و ∞ ونحصل على

$$(x^2)_\omega = \frac{1}{\alpha}\left(\frac{1}{\lambda - i\omega} + \frac{1}{+(\lambda + i\omega)}\right) = \frac{2\lambda}{\alpha\left(\omega^2 + \lambda^2\right)} \quad (3.43)$$

لا تصلح هذه العلاقة إلا من أجل التواترات الصغيرة أمام $\lambda = \frac{1}{\tau}$ حيث τ زمن الارتخاء.

نعمم العلاقات أعلاه من أجل الترجحات المتزامنة لعدة مقادير ترموديناميكية x_i، $i = 1, 2 \ldots n$، فنكتب عوضاً عن (3.41)

$$\langle x_{i_\omega} x_{k_{\omega'}} \rangle = 2\pi (x_i x_k)\,\delta(\omega + \omega')$$

وعوضاً عن '(3.42)

$$(x_i x_k)_\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{ik}(t) e^{i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle x_i(t) x_k(0) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (3.44)$$

لا يلعب التسلسل في $(x_i x_k)_\omega$ أي دور.

لنلاحظ هنا أيضاً أن تغير إشارة ω، $\omega \leftarrow -\omega$ يكافئ الانعكاس الزماني، $t \leftarrow -t$. ولما كان $\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(-t)$ فإن

$$(x_i x_k)_\omega = (x_k x_i)_{-\omega} = \overline{(x_k x_i)_\omega} \quad (3.45)$$

حيث تشير – إلى المرافق العقدي.

لننظر أخيراً إلى حل المعادلات (3.20) بواسطة التحليل الطيفي. سنستعمل من أجل دالات الترابط هذه محولات فوريي غير متناظرة، وحيدة الجانب، لأن $t > 0$ ونكتب تعريفاً

$$(x_i x_\ell)^+_\omega = \int_0^{\infty} \varphi_{i\ell}(t) e^{i\omega t} dt \quad (3.46)$$

ونكامل طرفي المعادلة (3.20) بعد ضربهما بـ $e^{i\omega t}$ على المجال $t \in [0, \infty]$

$$\int_0^{\infty} \frac{d\varphi_{i\ell}}{dt} e^{i\omega t} dt = -\lambda_{ik} \int_0^{\infty} \varphi_{k\ell}(t) e^{i\omega t} dt$$

نكامل الطرف الأيسر بالتجزئة مع ملاحظة أن $\varphi_{i\ell}(\infty) = 0$ و $\varphi_{i\ell}(0) = \alpha^{-1}_{i\ell}$ (عنصر المصفوفة α^{-1})

$$-\alpha^{-1}_{i\ell} - \int_0^{\infty} i\omega \varphi_{i\ell} e^{i\omega t} dt = -\lambda_{i_k} \int \varphi_{k\ell} e^{i\omega t} dt$$

ونظراً لـ (3.46) نجد

$$\alpha^{-1}_{i\ell} = -(x_i x_\ell)^+_\omega i\omega + \lambda_{ik} \overline{(x_\ell x_k)_\omega}$$

أو

$$(\lambda_{ik} - i\omega\delta_{ik})(x_k x_\ell)^+_\omega = \alpha^{-1}_{i\ell}$$

ومن تعريف المعامل الحركي ζ في (3.26) وبضرب الطرفين بـ α_{ij} والجمع على كل الـ i نجد

$$\left(\zeta_{jk} - i\omega\alpha_{jk}\right)\left(x_k x_\ell\right)^+_\omega = \delta_{j\ell}$$

أي أن محول فورييه لـ $\varphi_{k\ell}$ هو مقلوب عنصر المصفوفة $\zeta - i\omega\alpha$:

$$\left(x_k x_\ell\right)^+_\omega = \left(\zeta - i\omega\alpha\right)^{-1}_{k\ell} \qquad (3.47)$$

هذا من أجل $t > 0$ ولكن محول فورييه معرف في (3.44)، ويمكن التعبير عن القيم السالبة لـ t بأخذ المرافق العقدي لـ $\left(x_k x_\ell\right)^+$، $\omega \to -\omega$، وكتابة محول فورييه على الشكل

$$\left(x_k x_\ell\right)_\omega = \left(x_k x_\ell\right)^+_\omega + \overline{\left(x_\ell x_k\right)}^+_\omega$$

ونظراً لـ (3.47)

$$= \left(\zeta - i\omega\alpha\right)^{-1}_{k\ell} + \left(\zeta + i\omega\alpha\right)^{-1}_{\ell k} \qquad (3.48)$$

تسمح هذه النتائج بحساب محولات فورييه للقوى العشوائية. نحصل على سبيل المثال من (3.19) بضرب الطرفين بـ $e^{i\omega t}$ والمكاملة من أجل t بين $t = -\infty$ و $t = +\infty$، ثم حساب تكامل الطرف الأيسر بالتجزئة لنجد

$$-i\omega x_\omega = -\lambda x_\omega + y_\omega$$

ونظراً لـ (3.43)

$$\left(y^2\right)_\omega = \left(\lambda^2 + \omega^2\right)\left(x^2\right)_\omega = \frac{2\lambda}{\alpha} = 2\gamma \qquad (3.49)$$

ولدينا بصورة عامة

$$\dot{X}_i = -\zeta_{ik} x_k + Y_i$$

التي نكتبها نظراً لأن $X = \alpha x$ على الشكل

$$\alpha\dot{x} = -\zeta x + Y$$

نحصل بضرب الطرفين كما في الحساب السابق بـ $e^{i\omega t}$، ثم المكاملة وحساب تكامل الطرف الأيسر بالتجزئة وأخيراً بأخذ (3.48) بعين الاعتبار لنجد أن

$$Y_\omega = \left(\zeta - i\omega\alpha\right)x_\omega \qquad (3.49)'$$

و

$$\left(Y^2\right)_\omega = \left(\zeta - i\omega\alpha\right)x_\omega \cdot x_\omega\left(\overline{\zeta + i\omega\alpha}\right)$$

حيث تشير $\sim$ إلى منقول المصفوفة

$$\left(\zeta - i\omega\alpha\right)\left[\left(\zeta - i\omega\alpha\right)^{-1} + \left(\overline{\zeta + i\omega\alpha}\right)^{-1}\right]\left(\overline{\zeta + i\omega\alpha}\right) = \left(\zeta - i\omega\alpha\right) + \left(\overline{\zeta + i\omega\alpha}\right) = \zeta + \tilde{\zeta}$$

لأن $\alpha = \tilde{\alpha}$ ومنه

$$\left(Y_i Y_k\right)_\omega = \zeta_{ik} + \zeta_{ki} \qquad (3.49)''$$

ولدينا كذلك من

$$x = -\gamma X + y$$
$$(y_i y_k)_\omega = \gamma_{ik} + \gamma_{ki} \qquad (3.49)'''$$

7.3- تطبيق : الهزاز ببعد واحد

ليكن لدينا جسم ببعد واحد يعين وضع التوازن فيه قيمة الإحداثية $Q = 0$. تنزاح Q عن هذه القيمة نتيجة الترجحات. إن الطاقة الكامنة لهذا الهزاز هي $U = \frac{1}{2} m\omega_0^2 Q^2$ ، حيث m هي "كتلة" الهزاز – إنها في واقع الأمر معامل التناسب بين الاندفاع العام P ومشتق Q بالنسبة للزمن (السرعة $\dot{Q}$) –، و ω_0 تواتر الاهتزاز عندما لا يوجد احتكاك : $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$ كما رأينا في دروس الميكانيك. إن مربع ترجح Q هو، حسب (2.3)

$$\langle Q^2 \rangle = \frac{T}{m\omega_0^2}$$

إن معادلات حركة الهزاز بوجود احتكاك هي

$$\dot{Q} = \frac{P}{m} \qquad (3.50)$$

$$\dot{P} = -m\omega_0^2 Q - \gamma \frac{P}{m} \qquad (3.51)$$

حيث $-\gamma \frac{P}{m} = -\gamma \dot{Q}$ هي قوة الاحتكاك.

إن Q و P هما المقداران المقابلان لـ x_1 و x_2 على الترتيب والفضاء الثنوي X_1، X_2 يحقق حسب (3.34)

$$X_1 = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial Q} = \frac{m\omega_0^2 Q}{T} \qquad (3.52)$$

$$X_2 = \frac{1}{T}\frac{\partial K}{\partial P} = \frac{P}{mT} \qquad (3.53)$$

وبما أن (3.21)

$$\dot{x}_i = -\gamma_{i\ell} X_\ell$$

فإن العلاقات الأربع أعلاه ترينا أن

$$\gamma_{11} = 0 \quad , \quad \gamma_{12} = -T \quad \gamma_{21} = T \quad , \quad \gamma_{22} = \gamma T \qquad (3.54)$$

نضيف إلى معادلة الحركة (3.51) القوة العشوائية y لتصبح

$$\dot{P} = -m\omega_0^2 Q - \gamma \frac{P}{m} + y \qquad (3.55)$$

ونحصل من (3.49) على الكثافة الطيفية لترجحات القوة العشوائية

$$\left(y^2\right)_\omega = 2\gamma_{22} = 2\gamma T \qquad (3.56)$$

نكتب أخيراً، للحصول على الكثافة الطيفية للترجحات $\left(Q^2\right)_\omega$، معادلة الحركة (3.55) بدليل (3.50) على الشكل

$$m\ddot{Q} + \gamma\dot{Q} + m\omega_0^2 Q = y \qquad (3.55)'$$

نضرب الطرفين بـ $e^{i\omega t}$ ونكامل على الزمن كما أعلاه، فنحصل على

$$\left(-m\omega^2 - i\omega\gamma + m\omega_0^2\right)Q_\omega = y_\omega$$

ومن (3.56)

$$\left(Q^2\right)_\omega = \frac{2\gamma T}{m^2\left(\omega^2 - \omega_0^2\right) + \omega^2\gamma^2} \qquad (3.57)$$

يمكن مقارنة هذه العلاقة مع النتيجة التي وصلنا إليها في دراسة الهزاز المتخامد (قوى احتكاك) الخاضع إلى قوى خارجية دورية، تواترها ω؛ تلعب القوى العشوائية هذا الدور هنا وتبين ارتباط الترجحات بدرجة الحرارة ومعامل الاحتكاك في آن واحد.

ثبت المصطلحات

استطاعة	72	
– الإصدار	159	
– الامتصاص	158	
انحراف (الانحراف التربيعي الوسطي–التباين)	9	
– للسرعة	121	
– للطاقة	116	
انحفاظ		
– الاندفاع	51-28	
– الطاقة	83-30-28	
انحلالية	186	
انتالبية	165-96	
أنتروبية	-118-80-73-65-45 178-135	
انتشار–الانتشار الذاتي	213	Self diffusion
انزياح–انزياح فين	155	
انضغاط	147-98-74	Compression
– كظوم	101	
انضغاطية	179	
انفلات	42	Expansion
تانسور	208	
– الضغط	231	
تانسوري	238	
تبدد	252	Dissipation
تجزئة	6	Partition
تساوي الـ (التحاص)	269-29	Equi -
تحولات (سيرورات)	92	Processes
– شبه سكونية	90-86-38	Quasi-Static
– عكوسة، لاعكوسة	82-49-43	Reversibles, Irreversibles
– كظومة	135-49	Adiabatic
– متساوية درجة الحرارة	75	Isothermal
– – الأنتروبية (كظومة)	76	Isoentropic
– سيرورة جول–طومسون	105	

تحولات لوجاندر	94-74	Transformations
تدفق	206-26	Flux
كثافة الـ –	128	
ترابط	269-259-254-252-227	Correlation
ترجح	247	Fluctuation
– شبه مستقر	276	
مربع الـ –	256	
تصعد	163	Sublimation
تفرق (تباعد)	59	Divergence
تكثيف	163	Condensation
تلألؤ (لَبَني)	275	Opalescence
تفاعل		
– ترموديناميكي	37	
– حراري	33	
– ميكانيكي (كظوم)	69-35	
– يطلق الحرارة	197	Exothermic
– يمتص الحرارة	197	Endothermic
تمدد	147-101-98-75	
الـ تواتر النسبي	10	
توازن		
– إحصائي	29	
– ترموديناميكي	96-71-48	
– حراري	65	
– ميكانيكي	50	
شرط الـ – الكيميائي (قانون فعل الكتلة)	194	
توزع		Distribution
– إحصائي	2	
– ميكروقانوني	113-32	
– قانوني	113	
– بالتساوي	123	
– بولتزمان	157-125	
– ثنائي الحد	10	
الـ – النظامي (الغاوصي)	14	
– بواسون	267-204-16	
الـ جاكوبي	100	

جداء التلاف	272	Convolution Product
حالة (انظر معادلة الحالة)		
الـ حالات المتاحة	20	Accessibles
حدث ابتدائي	3	
حادثات عشوائية	4	
حرارة لاطية	165	
- نوعية	73	
حريرة	68	
دالة التبدد	280	
– الترابط	269	
– التجزئة	139–114	
– درجية	9	Step function
– غاوصية	119	
– التوزع الإحصائي (الكثافة، كثافة الاحتمال)	219–205–113–29–26–9	
الـ – غاما (أولر)	121	
صيغة	40	Form
– تامة (مضبوطة)، مغلقة	41	Exact
n – صيغة تفاضلية	56	n-form
الـ صيغة البارومترية	126	
زمن الارتخاء	31	Relaxation
– (الاصطدام)	205	
ضغط	117–70–39	
– التماسك	147	Cohesion
طاقة وسطية	121–68	
– جيبس (الحرة)	96	
– هيلمهولتز (الحرة)	193–118–96	
طور المادة	161	
فضاء الـ –	19	
عبور الـ –	162	
توازن الأطوار	162	
قاعدة الأطوار	191	
العزوم المرافقة (الاندفاعات العامة)	280	

Universality	179	فرضية العمومية
Ergotic	31	الـ – الإركودية
Fluorescent	158	فلوري
Molecular Chaos	227	الـ فوضى الجزيئية
	33	قيمة وسطية في فضاء الطور
	122-114-48-29	كثافة الاحتمال (انظر التوزع الإحصائي)
	217-213	– تيار الجزيئات
	-177-146-132-103-97 297-217	كمون ترموديناميكي
	191-105	الـ – – الكبير
	103	– كيميائي
	28	لامات بواسون
Radiance	155-153	لمعان
	256-8	متغير عشوائي
	174	متغيرات مختزلة
	20	مجموعة إحصائية
	4	– أساسية
	81-47	محم (مستودع حراري)
	89	مردود الآلة الحرارية
	205	الـ مسار الحر الوسطي
Continuity	220-217-26	معادلة الاتصالية
	230	– – في ميكانيك السوائل
	231	– أولر
Diffusion	93-74	– الحالة
	214	– الانتشار
	173-147	– فان ديرفالس
	19	معادلات هاميلتون
	255-249	معامل (ثابتة) الاحتكاك
	147-98	– التمدد
	98	– الانضغاط
	143-106	– جول-طومسون
	244-209	– اللزوجة
	244-212	– الناقلية الحرارية
	218	– – الكهربائية
Intensive	263-103-80	مقدار شدي

– امتدادي	263-103-80	Extensive
مقطع فعال	206	Cross-section
– تفاضلي، كلي	242-206-129	
مول	1	
الـ نقطة الثلاثية	164-79	
الـ – الحرجة	273-174-171-168	
وزن ذري	1	
وسيط ترمومتري	78-67	
– التصادم	129	
– الانتظام (الترتيب)	247-176	Order Parameter

أسماء العلم

الأسماء	الصفحات	
آڤوغادرو	74-19-1	Avogadro
بايز	7	Bayes
بولتزمان	-154-125-66-29 219-156	Boltzmann
بويل	145-143-76	Boyle
- ماريوط	145-73	-Mariotte
برون	248	Brown
كارنو	90-86	Carnot
سيلزيوس	67	Celsius
شارل	76-73	Charles
كلابيرون	167	Claperon
كلاوزيوس	167-92-55	Clausius
دالتون (قانون)	189	Dalton
ديراك	113-32	Dirac
آنشتاين	257-251-248-54	Einstein
أولر	231-191-121	Euler
فارنهايت	67	Fahrenheit
فاينمان	223-145	Feynman
غاوص	27	Gauss
جيبس	191-113-96	Gibbs
- دوهيم	105	Duhem
كلازر	156	Glaser
غي لوساك	76-73	Guy Lussas
هاميلتون	19	Hamilton
هيفيسايد	32	Heaviside
هيلمهولتز	193-96	Helmholtz

Henry	186	هنري (قانون)
Jacobi	99	جاكوبي
Jeans	154	جينز
Joule -Thomson	80-76-68 143-105	جول - طومسون
Khinchin	15	كينشين
Kirchhoff	158-152	كيرشوف
Lagrange	51	لاغرانج (مضاريب)
Landau-Lifshitz -Pitaevskii	145 276-177	لانداو - ليفشيتس - بيتافسكي
Langevin	251-248	لانجڤان
Lambert	158	لامبير
Laplace	76	لابلاس
Lebesgue	60-9	لوبيغ
Le Chatelier	-200-188-184-168 221	لوشاتوليه
Legendre	141-94-74	لوجاندر
Lenard-Jones	142	لينارد-جونس
Liouville	26	ليوڤيل
Loschmidt	53	لوشميدت
Maxwell	137-118-96-29	ماكسويل
Nernst	92	نيرنست
Ohm	218	أوم
Onsager	278	أونزاغر
Pascal	70	باسكال
Planck	157-66-54	بلانك
Perrin	251	بيران
Poincaré - Zermelo	41 44	بوانكاريه - زيرميلو
Poisson	267-204-28-16	بواسون

Rayleigh	154	ريلي
Reaumur	67	ريئمور
Schrödinger	218	شرودينغر
Smirnov	62	سميرنوف
Sommerfeld	251-156	سومرفيلد
Stefan	154	ستيفان- بولتزمان
Sterling	180-132	سترلينغ
Stokes	251-56	ستوكس
W. Thomson (Kelvin)	-88-80-79-77-54 91	ويليام طومسون (لورد كلفين)
Van der Waals	173-145	ڤان ديرڤالس
Van't Hoff	182	ڤانت هوف (قانون)
Vlasov	220	ڤلازوف
wien	155	ڤين

طوب بريس

العنوان: رقم 22، زنقة كلكوتة، المحيط، الرباط

الهاتف: (+212) 05 37 73 31 21 - الفاكس: (+212) 05 37 26 39 28

الموقع الإلكتروني: www.toppress.ma

البريد الإلكتروني: toppress2@gmail.com

أ. د. محمد البغدادي

- أستاذ الفيزياء النظرية
- مؤسس ومدير مختبر الفيزياء النظرية في جامعة محمد الخامس بالرباط (1972-1998)
- عضو أكاديمية العلوم للعالم الثالث - TWAS - 1987.
- درس الرياضيات والفيزياء في جامعات مختلفة، وباللغة العربية على وجه الخصوص في جامعة دمشق والمدرسة العليا للأساتذة بالرباط.
- ألف كتب دراسات عليا بالفرنسية: النظريات الكمومية النسبوية، الرياضيات - الفيزياء (بجزئين) بدعم من وزارة التعليم العالي وتكوين الأطر والبحث العلمي بالمغرب.
- ترجم إلى العربية:

* كتاب كارل بوبر: «منطق البحث العلمي»، عن الألمانية.

* كتاب رشدي راشد: «الهندسة وعلم المناظر في ضحى الإسلام»، عن الإنجليزية.

* كتاب رشدي راشد «من الخوارزمي إلى ديكارت»، عن الفرنسية، قيد الإنجاز.

الثمن: 250 درهم